

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012693

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl. C08J 9/20  
B01J 13/14  
C08F 2/18  
C08F 2/44  
C08F 14/08  
C08F 20/44  
C08F290/06  
// C08L101:00

(21)Application number : 2001-129010

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2001

(72)Inventor : SATAKE YOSHIKATSU  
ASAI GENZO

(30)Priority

Priority number : 2000131859 Priority date : 28.04.2000 Priority country : JP

(54) THERMALLY FOAMING MICRO-SPHERE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide thermally foaming micro-spheres suitable for processes in which a strong shearing force is applied, such as a kneading process, a calendaring process, an extrusion process, an injection molding, etc.

SOLUTION: The thermally foaming micro-spheres having a structure of sealing a blowing agent in an outer shell formed from a polymer are provided by forming the outer shell formed from the polymer with the polymer obtained by polymerizing a polymerizable monomer with a cross-linkable monomer in a ratio of  $\geq 1$  wt.% and  $\leq 5$  wt.% based on the above polymerizable monomer, and exhibiting  $\geq 5$  fold maximum blowing rate. The method for producing the same spheres is also provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3670980

[Date of registration] 22.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It sets to a heat-expandable microsphere with the structure where the foaming agent was enclosed in the outer shell formed from the polymer, and is (1). The outer shell formed from the polymer is formed from a polymerization nature monomer and the polymer which comes to carry out the polymerization of the cross-linking monomer of the rate of 5 or less % of the weight of excess 1% of the weight on the basis of this polymerization nature monomer, and it is (2). Heat-expandable microsphere characterized by the maximum expansion ratio being 5 or more times.

[Claim 2] The heat-expandable microsphere according to claim 1 whose cross-linking monomer is a 2 organic-functions cross-linking monomer which has two polymerization nature carbon-carbon double bonds.

[Claim 3] The heat-expandable microsphere according to claim 2 which is the compound of the structure where two polymerization nature carbon-carbon double bonds were connected through the flexibility chain guided from the diol compound chosen from the group which a 2 organic-functions cross-linking monomer becomes from a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, alkyl diol, alkyl ether diol, and alkyl ester diol.

[Claim 4] The heat-expandable microsphere according to claim 3 which is a kind of compound chosen from the group which the compound concerned which is a 2 organic-functions cross-linking monomer becomes from polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, alkyl JIORUJI (meta) acrylate, alkyl ether JIORUJI (meta) acrylate, and alkyl ester JIORUJI (meta) acrylate at least.

[Claim 5] The outer shell formed from the polymer is (a). Mixture with as copolymerizable as a polymerization nature monomer a vinyl system monomer as a vinylidene-chloride independent or a vinylidene chloride, and it, The vinylidene-chloride (\*\*) polymer which comes to carry out the polymerization of the cross-linking monomer, or (b) Mixture with as copolymerizable as a polymerization nature monomer (meta) a vinyl system monomer as an acrylonitrile independent or (meta) acrylonitrile, and it, A heat-expandable microsphere given in claim 1 formed from the acrylonitrile (\*\*) polymer which comes to carry out the polymerization of the cross-linking monomer (meta) thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] a vinylidene-chloride (\*\*) polymer -- as a polymerization nature monomer -- 30 - 100 % of the weight of (A) vinylidene chlorides, and (B) Heat-expandable microsphere according to claim 5 which is the polymer (\*\*) obtained using 0 - 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile, a methacrylonitrile, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and vinyl acetate at least.

[Claim 7] a vinylidene chloride (\*\*) -- a polymer -- a polymerization -- a sex -- a monomer -- \*\*\*\*\* -- a vinylidene chloride (A1) -- 40 - 80 -- % of the weight -- acrylonitrile (B1) -- and -- a methacrylonitrile -- from -- becoming -- a group -- choosing -- having -- at least -- a kind -- a monomer -- zero - 60 -- % of the weight -- ( -- B-2 -- ) -- acrylic ester -- and -- methacrylic ester -- from -- becoming -- a group -- choosing -- having -- at least -- a kind -- a monomer -- zero - 60 -- % of the weight -- using -- obtaining -- having had -- a copolymer -- it is -- being according to claim 5 -- heat-expandable -- a microsphere .

[Claim 8] (Meta) An acrylonitrile (\*\*) polymer is (C) as a polymerization nature monomer. 30 – 100 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, and (D) A vinylidene chloride, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and heat-expandable microsphere according to claim 5 that is the polymer (\*\*) obtained using 0 – 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of vinyl acetate at least.

[Claim 9] (Meta) An acrylonitrile (\*\*) polymer is (C) as a polymerization nature monomer. 80 – 100 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, and (D) A vinylidene chloride, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and heat-expandable microsphere according to claim 8 that is the polymer (\*\*) obtained using 0 – 20 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of vinyl acetate at least.

[Claim 10] (Meta) An acrylonitrile (\*\*) polymer is (C) as a polymerization nature monomer. Less than 80 % of the weight at least of 30 % of the weight or more of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, and (D) A vinylidene chloride, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and heat-expandable microsphere according to claim 8 that is the copolymer obtained using 70 or less % of the weight at least of a kind of excess of 20 % of the weight of monomers chosen from the group which consists of vinyl acetate.

[Claim 11] (Meta) The heat-expandable microsphere according to claim 5 whose acrylonitrile (\*\*) polymer is a polymer (\*\*) obtained using 51 – 100 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile (C1) and a methacrylonitrile, and 0 – 40 % of the weight (D1) of vinylidene chlorides and 0 – 48 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which it becomes from acrylic ester (D2) and methacrylic ester at least as a polymerization nature monomer.

[Claim 12] (Meta) An acrylonitrile (\*\*) polymer is (E) as a polymerization nature monomer. 30 – 100 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, and (F) Heat-expandable microsphere according to claim 5 which is the polymer (\*\*) obtained using 0 – 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylic ester and methacrylic ester at least.

[Claim 13] (Meta) an acrylonitrile (\*\*) polymer -- as a polymerization nature monomer -- 1 – 99 % of the weight (E1) of acrylonitrile, 1 – 99 % of the weight (E2) of methacrylonitriles, and (F) Heat-expandable microsphere according to claim 5 which is the copolymer obtained using 0 – 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylic ester and methacrylic ester at least.

[Claim 14] (Meta) an acrylonitrile (\*\*) polymer -- as a polymerization nature monomer -- 20 – 80 % of the weight (E1) of acrylonitrile, 20 – 80 % of the weight (E2) of methacrylonitriles, and (F) Heat-expandable microsphere according to claim 5 which is the copolymer obtained using 0 – 20 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylic ester and methacrylic ester at least.

[Claim 15] A heat-expandable microsphere given in claim 1 to which the elastic modulus of the outer shell formed from the polymer is characterized by being two or more 106 N/m and two or less 109 N/m thru/or any 1 term of 14.

[Claim 16] A heat-expandable microsphere given in claim 1 which is that in which a foaming agent contains the hydrocarbon system foaming agent which has the boiling point 60 degrees C or more thru/or any 1 term of 15.

[Claim 17] In a drainage system distribution medium, the suspension polymerization of the polymerization nature mixture which contains a foaming agent, a polymerization nature monomer, and a cross-linking monomer at least is carried out. In the approach of manufacturing a fizz microsphere with the structure where the foaming agent was enclosed in the outer shell formed from the generation polymer The manufacture approach of the heat-expandable microsphere which carries out the suspension polymerization of the polymerization nature mixture which contains a cross-linking monomer 1% of the weight on the basis of a polymerization nature monomer at a rate of 5 or less % of the weight of excess, and is characterized by the maximum

expansion ratio obtaining the heat-expandable microsphere of 5 times or more.

[Claim 18] The manufacture approach according to claim 17 that a cross-linking monomer is a bifunctional monomer which has two polymerization nature carbon-carbon double bonds.

[Claim 19] a polymerization nature monomer -- (a) a vinylidene chloride -- the mixture of an independent or a vinylidene chloride, it, and a copolymerizable vinyl system monomer -- and -- (b) (meta) acrylonitrile -- the manufacture approach according to claim 17 or 18 which is the monomer or monomer mixture chosen from the group which consists of mixture of an independent or (meta) acrylonitrile, it, and a copolymerizable vinyl system monomer.

[Claim 20] The manufacture approach of a heat-expandable microsphere given in claim 17 which is that in which a foaming agent contains the hydrocarbon system foaming agent which has the boiling point 60 degrees C or more thru/or any 1 term of 19.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the heat-expandable microsphere with which the working characteristic has been improved notably, and its manufacture approach in more detail about a heat-expandable microsphere with the structure where the foaming agent was enclosed in the outer shell formed from the polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] A heat-expandable microsphere is also called a thermal-expansion nature microcapsule, and application expansion to various fields, such as bulking agents of the coating aiming at lightweight-izing or plastics including the application in foaming ink, is achieved. A heat-expandable microsphere usually microencapsulates an volatile liquid foaming agent with a polymer. Such a foaming agent is also called the physical foaming agent or the volatile inflating agent. The chemistry foaming agent which decomposes at the time of heating and generates gas by request may be used. A heat-expandable microsphere can be manufactured by the approach of generally carrying out the suspension polymerization of the polymerization nature mixture which contains a foaming agent and a polymerization nature monomer at least in a drainage system medium. An outer shell is formed with the polymer to generate, a foaming agent is wrapped in in the outer shell, and a heat-expandable microsphere with the structure made and enclosed is obtained as a polymerization reaction progresses.

[0003] Generally as a polymer which forms an outer shell, thermoplastics with good gas barrier property is used. The polymer which forms an outer shell will be softened if it heats. As a foaming agent, what becomes a gas at the temperature below the softening temperature of a polymer is chosen. Although the force in which a foaming agent evaporates and expands will work to an outer shell if a heat-expandable microsphere is heated, the elastic modulus of the polymer which forms an outer shell in coincidence decreases rapidly. Therefore, rapid expansion occurs bordering on a certain temperature. This temperature is called foaming temperature. That is, if a heat-expandable microsphere is heated to foaming temperature, itself will expand and it will form a closed cell object (foam particle).

[0004] Application expansion in an extensive field is achieved using the property that a heat-expandable microsphere forms a closed cell object, as a design nature grant agent, a functional grant agent, a lightweight-ized agent, etc. Moreover, if high performance-ization comes to be required in each application field, the demand level over a heat-expandable microsphere will also become high. An improvement of a working characteristic is mentioned as that of the military requirement to a heat-expandable microsphere.

[0005] For example, there is a method of obtaining the moldings with which lightweight-izing and design nature were given, and a sheet by performing kneading processing, calendering, extrusion, or injection molding for the constituent which blended the heat-expandable microsphere with thermoplastics, and making a heat-expandable microsphere foam in the process. However, since the elastic modulus of the polymer which forms an outer shell fell rapidly and an outer shell became soft in response to the elevated temperature and high shearing force by processing while the polymer layer of an outer shell becomes very thin as cubical expansion is carried out at

the time of foaming, the heat-expandable microsphere was very difficult to destroy a heat-expandable microsphere simply and to attain the desired end.

[0006] Moreover, since a heat-expandable microsphere had the large temperature dependence of the elastic modulus of the polymer which forms an outer shell, it had the problem that the proper temperature region of processing was very narrow. Furthermore, the conventional heat-expandable microsphere was lacking in the resistance (solvent resistance, chemical resistance) over polar solvents or a plasticizer, for example, use in the field shared with a polar organic solvent was restricted.

[0007] The elasticity vinyl chloride system resin constituent for foaming extrusion molding which blended the thermal-expansion nature microcapsule with the vinyl chloride resin containing a plasticizer is indicated by JP,11-60868,A. As the 1st process, the resin constituent with which the melting point or softening temperature contains thermoplastics 100 degrees C or less and the thermal-expansion nature microcapsule which expands at 100-200 degrees C is kneaded below 100 degrees C, as the 2nd process, the obtained resin constituent is added to thermoplastics and the manufacture approach of the resin constituent kneaded or fabricated is indicated by JP,2000-17103,A.

[0008] however, the thing for which a heat-expandable microsphere actually has the outer shell which foaming temperature is high and was excellent in thermal resistance in order to be applicable to such foaming extrusion molding, or kneading and shaping — in addition, the temperature dependence of the elastic modulus of the polymer which forms an outer shell is small, and excelling in the resistance over that a proper temperature region is large, polar solvents, a plasticizer, etc. of processing etc. is called for.

[0009] Conventionally, the approach of forming the polymer layer of an outer shell is proposed as an approach of manufacturing a heat-resistant high heat-expandable microsphere, by adding and carrying out the polymerization of the cross-linking monomer to the polymerization nature monomer which consists of a vinyl system monomer (JP,42-26524,B, JP,5-15499,B, the patent No. 2894990 official report, JP,5-285376,A). By using a cross-linking monomer, the structure of cross linkage can be introduced into the polymer which forms an outer shell, and the thermal resistance and the melting fluidity of a heat-expandable microsphere can be improved by it.

[0010] if the degree of cross linking of the polymer which forms an outer shell becomes large, since [ however, ] the thermal-expansion nature of a heat-expandable microsphere will be spoiled — each example of these advanced-technology reference — a cross linking agent — a polymerization nature monomer — only being preferably used 1 or less % of the weight at 0.2 - 0.6% of the weight of a very small rate — it is . However, if the operating rate of a cross linking agent is small, the heat-expandable microsphere with which the working characteristic has fully been improved cannot be obtained. Moreover, since the outer shell formed from the conventional cross linked polymer had the large temperature dependence of an elastic modulus, the proper temperature region of processing was very narrow, and was a thing inferior to a working characteristic. Furthermore, the outer shell formed from the conventional cross linked polymer had the inadequate resistance over polar solvents or a plasticizer. In addition, in fact, since the outer shell formed from the conventional cross linked polymer was limited to the polymer of a specific presentation, the design of the heat-expandable microsphere which is excellent in compatibility with the thermoplastics to be used was still more difficult for it.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the heat-expandable microsphere suitable for processing of kneading processing to which strong shearing force is applied, calendering, extrusion, injection molding, etc., and its manufacture approach.

[0012] Especially the purpose of this invention has the small temperature dependence of the elastic modulus of the outer shell formed from the polymer, and it is to offer the large heat-expandable microsphere and its manufacture approach of a proper temperature region of processing.

[0013] Other purposes of this invention are to polar solvents, a plasticizer, etc. to offer the high heat-expandable microsphere and its manufacture approach of maintenance capacity of resistance (chemical resistance, solvent resistance) and a foaming property.

[0014] this invention persons found out that the heat-expandable microsphere with which the working characteristic was improved notably was obtained, without spoiling thermal-expansion nature to a surprising thing by forming the outer shell of a heat-expandable microsphere with a polymerization nature monomer and the polymer obtained on the basis of this polymerization nature monomer by carrying out the polymerization of the cross-linking monomer of the rate of 5 or less % of the weight of excess 1% of the weight, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain said purpose. As a cross-linking monomer, the cross-linking monomer of two organic functions is desirable, and especially the compound of the structure where two polymerization nature carbon-carbon double bonds were connected through the flexibility chain is desirable. This invention comes to be completed based on these knowledge.

[0015]

[Means for Solving the Problem] In a heat-expandable microsphere with the structure where the foaming agent was enclosed in the outer shell formed from the polymer according to this invention (1) The outer shell formed from the polymer is formed from a polymerization nature monomer and the polymer which comes to carry out the polymerization of the cross-linking monomer of the rate of 5 or less % of the weight of excess 1% of the weight on the basis of this polymerization nature monomer. And (2) The heat-expandable microsphere characterized by the maximum expansion ratio being 5 or more times is offered.

[0016] The suspension polymerization of the polymerization nature mixture which contains a foaming agent, a polymerization nature monomer, and a cross-linking monomer at least is carried out in a body. furthermore -- according to this invention -- a drainage system dispersion medium -- In the approach of manufacturing a fizz microsphere with the structure where the foaming agent was enclosed in the outer shell formed from the generation polymer The manufacture approach of the heat-expandable microsphere which carries out the suspension polymerization of the polymerization nature mixture which contains a cross-linking monomer 1% of the weight on the basis of a polymerization nature monomer at a rate of 5 or less % of the weight of excess, and is characterized by the maximum expansion ratio obtaining the heat-expandable microsphere of 5 times or more is offered.

[0017]

[Embodiment of the Invention] 1. Heat-expandable Microsphere of Manufacture Approach this Invention of Heat-expandable Microsphere In a drainage system distribution medium, the suspension polymerization of the polymerization nature mixture which contains a foaming agent, a polymerization nature monomer, and a cross-linking monomer at least is carried out. In the approach of manufacturing a heat-expandable microsphere with the structure where the foaming agent was enclosed in the outer shell formed from the generation polymer, it can obtain by carrying out the suspension polymerization of the polymerization nature mixture which contains a cross linking agent 1% of the weight on the basis of a polymerization nature monomer at a rate of 5 or less % of the weight of excess. The maximum expansion ratio can obtain the heat-expandable microsphere of 10 times or more preferably 5 or more times by adjusting the class of polymerization nature monomer, the class of cross linking agent, an operating rate, etc. In this invention, the maximum expansion ratio means the expansion ratio in the foaming temperature from which the maximum expansion ratio of a heat-expandable microsphere is obtained. The measuring method of the maximum expansion ratio is mentioned later.

[0018] (1) The foaming agent used by foaming agent this invention is matter which usually becomes a gas at the temperature below the softening temperature of the polymer which forms an outer shell. As such a foaming agent, the boiling point is usually desirable 150 degrees C or less, and 130 degrees C or less of 120 degrees C or less of low-boiling point organic solvents 110 degrees C or less are especially preferably suitable more preferably.

[0019] When the example of a foaming agent is given with the boiling point, ethane (-89 degrees C), ethylene (-102.4 degrees C), A propane (-42.1 degrees C), a propene (-47.7 degrees C), n-butane (-0.5 degrees C), An isobutane (-12 degrees C), a butene (-6.47 degrees C), isobutene (-6.6 degrees C), N pentane (36 degrees C), an isopentane (27.85 degrees C), a neopentane (9.5 degrees C), 2,2,4-trimethylpentane (99.25 degrees C), n-hexane (69 degrees C), Chlorofluorocarbon [ , such as hydrocarbon;CCl3F (23.8 degrees C) ], such as an isohexane (60.3

degrees C), the petroleum ether (27–67 degrees C), and a heptane (98.4 degrees C); there is tetraalkylsilane [ , such as a tetramethylsilane (26.6 degrees C), ]; etc. These foaming agents are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts.

[0020] It is desirable that the boiling points, such as for example, n-hexane, an isohexane, a heptane, and 2,2,4-trimethylpentane, make it foam under the elevated temperature at the time of processing and high shear conditions especially using a hydrocarbon system foaming agent 60 degrees C or more when it desires a heat-expandable microsphere which is not destroyed simply. Especially the thing for which the boiling point like a heptane or 2,2,4-trimethylpentane uses a hydrocarbon system foaming agent 70 degrees C or more also in these is desirable. The 60–120 degrees C of the range of 60–130 degrees C of the boiling point of these foaming agents are 70–110 degrees C especially preferably more preferably.

[0021] Although the hydrocarbon system foaming agent which has the boiling point 60 degrees C or more may be used independently, respectively, if the boiling point uses it combining a less than 60-degree C hydrocarbon system foaming agent, it can obtain higher expansion ratio. That is, when the same quantity of a foaming agent is used, since the number of mols of a low-boiling point hydrocarbon system foaming agent [ less than 60-degree C ] increases, it is contributed to increase of expansion ratio, and the hydrocarbon system foaming agent which has the boiling point 60 degrees C or more is contributed to thermal resistance or the foaming property in an elevated temperature. The operating rates of a hydrocarbon system foaming agent of having the boiling point 60 degrees C or more are all foam weight criteria, and are 90 or less % of the weight 20 % of the weight or more 95 or less % of the weight 15 % of the weight or more 100 or less % of the weight 10 % of the weight or more especially preferably more preferably.

[0022] (2) As a polymerization nature monomer and a polymerization weight affinity monomer, vinyl system monomers, such as methacrylic ester; acrylonitrile, such as acrylic ester; methyl methacrylates, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, and dicyclopentenylacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, and isobornyl methacrylate, a methacrylonitrile, a vinylidene chloride, a vinyl chloride, styrene, vinyl acetate, alpha methyl styrene, a chloroprene, a neoprene, and a butadiene, are mentioned. These polymerization nature monomers are independent, respectively, or can be used combining two or more sorts.

[0023] The polymer which forms an outer shell is thermoplasticity and, as for a heat-expandable microsphere, what has gas barrier property is desirable. A vinylidene-chloride (\*\*) polymer and (meta) an acrylonitrile (\*\*) polymer are desirable as a polymer which forms an outer shell from these viewpoints.

[0024] The polymer obtained as a polymerization nature monomer as a vinylidene-chloride (\*\*) polymer using the mixture of vinylidene-chloride independence or a vinylidene chloride, this, and a copolymerizable vinyl system monomer (\*\*) can be mentioned. As a vinylidene chloride and a copolymerizable monomer, acrylonitrile, a methacrylonitrile, methacrylic ester, acrylic ester, styrene, vinyl acetate, etc. are mentioned, for example.

[0025] As such a vinylidene-chloride (\*\*) polymer, they are 30 – 100 % of the weight of (A) vinylidene chlorides, and (B) as a polymerization nature monomer. The polymer (\*\*) obtained using 0 – 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile, a methacrylonitrile, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and vinyl acetate at least is desirable. Since the gas barrier property of an outer shell falls too much that the copolymerization rate of a vinylidene chloride is less than 30 % of the weight, it is not desirable.

[0026] moreover -- a vinylidene chloride (\*\*) -- a polymer -- \*\*\*\*\* -- a polymerization -- a sex -- a monomer -- \*\*\*\*\* -- a vinylidene chloride (A1) -- 40 – 80 -- % of the weight -- acrylonitrile (B1) -- and -- a methacrylonitrile -- from -- becoming -- a group -- choosing -- having -- at least -- a kind -- a monomer -- zero – 60 -- % of the weight -- ( -- B-2 -- ) -- acrylic ester -- and -- methacrylic ester -- from -- becoming -- a group -- choosing -- having -- at least -- a kind -- a monomer -- zero – 60 -- % of the weight -- using -- obtaining -- having had -- a copolymer -- being desirable . By considering as such a copolymer, the design of foaming temperature is easy and tends to attain high expansion ratio.

[0027] When it desires solvent resistance and fizz in an elevated temperature, it is desirable to form an outer shell with an acrylonitrile (meta) (\*\*) polymer. (Meta) The polymer obtained as a



polymerization nature monomer as an acrylonitrile (\*\*) polymer using acrylonitrile (meta) independence or (meta) acrylonitrile, it, and a copolymerizable vinyl system monomer (\*\*) can be mentioned. (Meta) As acrylonitrile and a copolymerizable vinyl system monomer, a vinylidene chloride, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, vinyl acetate, etc. are mentioned.

[0028] As such (meta) an acrylonitrile (\*\*) polymer, it is (C) as a polymerization nature monomer. 30 – 100 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, and (D) The polymer (\*\*) obtained using 0 – 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of a vinylidene chloride, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and vinyl acetate at least is desirable. (Meta) The copolymerization rate of acrylonitrile becomes inadequate [ solvent resistance or thermal resistance ] at less than 30 % of the weight.

[0029] (Meta) The operating rate of acrylonitrile (meta) of an acrylonitrile (\*\*) polymer is large, a polymer with high (\*\*) foaming temperature and its operating rate of acrylonitrile (meta) are small, and foaming temperature can divide it into a low (\*\*) polymer. (Meta) As a polymer with the large (\*\*) operating rate of acrylonitrile, it is (C) as a polymerization nature monomer. 80 – 100 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, and (D) The polymer (\*\*) obtained using 0 – 20 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of a vinylidene chloride, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and vinyl acetate at least is mentioned. On the other hand as a polymer with the small (\*\*) operating rate of acrylonitrile (meta) As a polymerization nature monomer, it is (C). Less than 80 % of the weight at least of a kind of 30-% of the weight or more monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, (D) The copolymer obtained using 70 or less % of the weight at least of a kind of excess of 20 % of the weight of monomers by which it is chosen out of the group which consists of a vinylidene chloride, acrylic ester, methacrylic ester, styrene, and vinyl acetate is mentioned.

[0030] Moreover, an acrylonitrile (meta) (\*\*) polymer has at least the desirable polymer (\*\*) obtained using 51 – 100 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile (C1) and a methacrylonitrile as a polymerization nature monomer, and 0 – 40 % of the weight (D1) of vinylidene chlorides and 0 – 48 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylic ester (D2) and methacrylic ester.

[0031] When a polymer (\*\*) which does not contain a vinylidene chloride is desired as a polymer of an outer shell, it is (E) as a polymerization nature monomer. 30 – 100 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylonitrile and a methacrylonitrile, and (F) The acrylonitrile (meta) (\*\*) polymer obtained using 0 – 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylic ester and methacrylic ester at least is desirable. moreover — as a polymerization nature monomer — 1 – 99 % of the weight (E1) of acrylonitrile, 1 – 99 % of the weight (E2) of methacrylonitriles, and (F) The copolymer obtained using 0 – 70 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylic ester and methacrylic ester at least is desirable.

[0032] Furthermore, in order to obtain the heat-expandable microsphere excellent in workability, fizz, gas barrier property, especially solvent resistance, etc. The acrylonitrile (meta) (\*\*) polymer of an outer shell as a polymerization nature monomer 20 – 80 % of the weight of acrylonitrile, 20 – 80 % of the weight (E2) of methacrylonitriles, (E1) (F) It is desirable that it is the copolymer obtained using 0 – 20 % of the weight of a kind of monomers chosen from the group which consists of acrylic ester and methacrylic ester at least.

[0033] (3) In cross-linking monomer this invention, in order to improve a working characteristic, a foaming property, thermal resistance, solvent resistance (chemical resistance), etc. with the polymerization nature monomer like the above, use a cross-linking monomer. As a cross-linking monomer, the polyfunctional compound which has two or more polymerization nature carbon-carbon double bonds is usually used. As a polymerization nature carbon-carbon double bond, a vinyl group, an methacrylic radical, an acrylic radical, an allyl group, etc. are mentioned. two or more polymerization nature carbon-carbon double bonds are the same respectively — or it may be different from each other.

[0034] Concretely, as a cross-linking monomer, the cross-linking monomer of two organic

functions, such as divinyl compound [ , such as acrylate (meta);N of the aliphatic series both-ends alcoholic origins such as diethylene nature unsaturated-carboxylic-acid ester; 1,4-butanediol / , such as aromatic series divinyl compound; ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, such as a divinylbenzene, divinyl naphthalene and these derivatives, and diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, / , 1, and 9-nonane diol, N-divinyl aniline, and the divinyl ether, ], is mentioned, for example. Moreover, the polyfunctional cross-linking monomers, Tori (meta) acrylic-acid trimethylol propane, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, triacrylformal, etc., of three or more organic functions are mentioned as a cross-linking monomer.

[0035] The 2 organic-functions cross-linking monomer which has two polymerization nature carbon-carbon double bonds in that it is easy to balance fizz and a working characteristic also in a cross-linking monomer is desirable. When an operating rate increases in the case of the polyfunctional cross-linking monomer of three or more organic functions, there is a case where foaming will not take place even if the polymer which forms an outer shell loses and heats the property as thermoplastics.

[0036] It is desirable that it is the compound of the structure where two polymerization nature carbon-carbon double bonds were connected directly or indirectly through the flexibility chain guided from the diol compound chosen from the group which consists of a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, alkyl diol, alkyl ether diol, and alkyl ester diol as a 2 organic-functions cross-linking monomer.

[0037] as a cross-linking monomer, it can exceed 1 % of the weight for the 2 organic-functions cross-linking monomer which has such a flexibility chain, and 5 or less % of the weight of the heat-expandable microsphere with which neither destruction of an outer shell nor dissipation of endocyst gas can take place easily even if it can make small temperature dependence of the elastic modulus of the polymer of an outer shell and will receive shearing force at processing processes, such as kneading processing, calendering, extrusion, and injection molding, holding expansion ratio to altitude, if it comes out comparatively and uses can be obtained.

[0038] If the 2 organic-functions cross-linking monomer which has a flexibility chain is used at a specific rate, it will be presumed that good strain-hardening sexual physical properties can be given to an outer shell polymer layer. Strain-hardening nature is a property that bigger flow stress is needed, in order to add deformation further as deformation becomes large. That is, an outer shell polymer layer is extended as foaming begins and advances. Only the part of the polymer layer which became thin is not then extended further by flow stress, but a part with the thick polymer layer which deformation is still small, and flow stress is small, and ends is extended preferentially. Even if the degree of cross linking of an outer shell polymer layer is high, high expansion ratio is obtained by it. Moreover, since the thickness of an outer shell polymer layer is homogeneity, temperature, shearing force, and the drag force to solvents become large. The part which connects a polymerization nature carbon-carbon double bond is upright structure, or if there is too much amount of the cross-linking monomer used, strain-hardening nature will become large too much, expansion ratio falls sharply, or when severe, it stops on the other hand, foaming at all.

[0039] As a 2 organic-functions cross-linking monomer of the structure where two polymerization nature carbon-carbon double bonds were connected through the aforementioned flexibility chain, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, alkyl JIORUJI (meta) acrylate, alkyl ether JIORUJI (meta) acrylate, alkyl ester JIORUJI (meta) acrylate, and two or more sorts of such mixture are mentioned, for example.

[0040] As a 2 organic-functions cross-linking monomer, more concretely Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate [ethyleneoxide units (-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O-), such as tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, usually 2 - 15 piece]; Zypro pyrene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Tetrapropylene GURIKORUJI (Meta) polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate [ , such as acrylate, — a propylene oxide unit [-CH(CH<sub>3</sub>) CH<sub>2</sub> O-] or [-CH<sub>2</sub> CH(CH<sub>3</sub>) O-] — usually — 2 - 20-piece] —; ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate — Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 3-pro pansy ORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 3-butylene JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta)

acrylate, 1, 9-nonane JIORUJI (meta) acrylate, Neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, the 3-methyl -1, 5-pentane JIORUJI (meta) acrylate, The 2-methyl -1, 8-octane JIORUJI (meta) acrylate, 2, the 4-diethyl -1, 5-pentane JIORUJI (meta) acrylate, 2-hydroxy - Alkyl JIORUJI (meta) acrylate, such as 1 and 3-pro pansy ORUJI (meta) acrylate (a refraction sex linkage consists of aliphatic series carbon) the carbon atomic number of the connection section -- usually -- 2 - 20 piece; -- an alkyl ether JIORUJI (meta) acrylate [flexibility chain like 3-OKISA -1 and 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate consists of aliphatic series carbon and ether linkage. When the number of ether linkage is one ( $-R1-O-R2-$ ), each aliphatic series carbon is not usually the same ( $R1 \neq R2$ ). ] ; An alkyl ester JIORUJI (meta) acrylate [flexibility chain like hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate consists of aliphatic series carbon and an ester bond. ( $-R1-COO-R2-$ ) ]; etc. is mentioned.

[0041] The minimum of the operating rate of a cross-linking monomer is an excess of 1 % of the weight on the basis of a polymerization nature monomer (polymerization nature monomer = 100 % of the weight), and is 1.3 % of the weight especially preferably 1.2% of the weight more preferably 1.1% of the weight. The upper limit of the operating rate of a cross-linking monomer is 3 % of the weight more preferably 4% of the weight 5% of the weight. Especially when using the 2 organic-functions copolymeric monomer of the structure where two polymerization nature carbon-carbon double bonds were connected through the aforementioned flexibility chain, in many cases, the operating rate of a cross-linking monomer can obtain easily the still better result in 1.5 - 3% of the weight of the range 1.4 to 4% of the weight.

[0042] Only the same working characteristic as the conventional heat-expandable microsphere can be acquired as the operating rate of a cross-linking monomer is 1 or less % of the weight. On the other hand, an outer shell polymer loses thermoplasticity as the operating rate of a cross linking agent is excessive, and foaming becomes difficult.

[0043] (4) Although what is not limited but is generally used in this field especially as a polymerization initiator polymerization initiator can be used, the oil solubility polymerization initiator which is fusibility is desirable to a polymerization nature monomer. For example, peroxidation dialkyl, peroxidation diacyl, peroxy ester, peroxy dicarbonate, and an azo compound are more concretely mentioned as a polymerization initiator. the case where preliminary polymerization needs to be controlled although a polymerization initiator is made to usually contain in monomer mixture -- granulation -- after in process or a granulation process -- the part or all -- a drainage system dispersion medium -- it may add inside of the body and you may make it shift into the drop of polymerization nature mixture A polymerization initiator is drainage system dispersion-medium object criteria, and is usually used at 0.0001 - 3% of the weight of a rate.

[0044] (5) the drainage system dispersion medium in which a drainage system dispersion-medium object suspension polymerization usually contains a distributed stabilizer -- it is carried out in a body. As a distributed stabilizer, non-subtlety particles, such as a silica and a magnesium hydroxide, can be mentioned, for example. In addition, the condensation product of an auxiliary stabilizer, for example, diethanolamine and aliphatic series dicarboxylic acid, a polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, various emulsifiers, etc. can be used. A distributed stabilizer is usually used at a rate of 0.1 - 20 weight section to the polymerization nature monomer 100 weight section.

[0045] The drainage system dispersion-medium object containing a distributed stabilizer blends a distributed stabilizer and an auxiliary stabilizer with deionized water, and usually prepares them. pH of the aqueous phase at the time of a polymerization is suitably decided according to the class of the distributed stabilizer to be used or auxiliary stabilizer. For example, when using silicas, such as colloidal silica, as a distributed stabilizer, a polymerization is performed under an acid environment. In order to make a drainage system dispersion-medium object into acidity, an acid is added if needed and pH of a system is preferably adjusted to about three to four pH six or less. In the case of the distributed stabilizer which dissolves in a drainage system dispersion-medium object under acid environments, such as a magnesium hydroxide and calcium phosphate, a polymerization is carried out under an alkaline environment.

[0046] There is combination of colloidal silica and a condensation product as one of the desirable

combination of a distributed stabilizer. As a condensation product, the condensation product of diethanolamine and aliphatic series dicarboxylic acid is desirable, and the condensate of diethanolamine and an adipic acid and the condensation product of diethanolamine and an itaconic acid are especially desirable. As for the acid number of a condensation product, it is desirable that it is [ or more 60 ] less than 95, and it is more desirable that it is 65-90. Furthermore, if the mineral salt of a sodium chloride, a sodium sulfate, etc. is added, the heat-expandable microsphere which has more uniform particle shape will become is easy to be obtained. As mineral salt, salt is usually used suitably.

[0047] although the amount of the colloidal silica used changes also with the particle diameter — usually — the polymerization nature monomer 100 weight section — receiving — 1 - 20 weight section — 2 - 15 weight section comes out comparatively preferably. A condensation product is usually used at a rate of 0.05 - 2 weight section to the polymerization nature monomer 100 weight section. Mineral salt is used at a rate of the 0 - 100 weight section to the polymerization nature monomer 100 weight section.

[0048] As other desirable combination of a distributed stabilizer, the combination of colloidal silica and a water-soluble nitrogen content compound is mentioned. Also in these, the combination of colloidal silica and a polyvinyl pyrrolidone is used suitably. Furthermore, as other desirable combination, there is combination of a magnesium hydroxide and/or calcium phosphate, and an emulsifier.

[0049] As a distributed stabilizer, the colloid of the difficulty water solubility metal hydroxide (for example, magnesium hydroxide) obtained by the reaction in the aqueous phase of a water-soluble polyvalent-metallic-salt compound (for example, magnesium chloride) and hydroxylation alkali metal (for example, sodium hydroxide) can be used. Moreover, as calcium phosphate, the resultant in the inside of the aqueous phase of sodium phosphate and a calcium chloride can be used.

[0050] Although an emulsifier generally is not used, an anionic detergent, for example, dialkyl sulfo succinate, the phosphoric ester of the polyoxyethylene alkyl (allyl compound) ether, etc. may be used for it by request.

[0051] as a polymerization assistant — a drainage system dispersion medium — a kind of compound chosen from the group which becomes the inside of the body from a nitrous-acid alkali-metal salt, a stannous chloride, a stannic chloride, water-soluble ascorbic acids, and boric acid can be made to exist at least If a suspension polymerization is performed to the bottom of existence of these compounds, it is stabilized condensation of polymerization particles not taking place, and a polymerization object not adhering to a polymerization can wall at the time of a polymerization, and removing generation of heat by the polymerization efficiently, and a heat-expandable microsphere can be manufactured.

[0052] In a nitrous-acid alkali-metal salt, a sodium nitrite and a potassium nitrite are desirable in respect of the ease of acquisition, or a price. As ascorbic acids, although the metal salt of an ascorbic acid and an ascorbic acid, the ester of an ascorbic acid, etc. are mentioned, a water-soluble thing is suitably used also in these. Here, for water-soluble ascorbic acids, the solubility over 23-degree C water is 1g/100cm<sup>3</sup>. What it is above is meant and an ascorbic acid and its alkali-metal salt are desirable. Also in these, L-ascorbic acid (vitamin C), sodium ascorbate, and an ascorbic-acid potassium are the points of the ease of acquisition, or the price and the operation effectiveness, and are used especially suitably. these compounds — the polymerization nature monomer 100 weight section — receiving — usually — 0.001 - 1 weight section — the 0.01 - 0.1 weight section comes out comparatively preferably, and it is used.

[0053] (6) although the sequence which adds each component on a suspension-polymerization drainage system dispersion-medium object is arbitrary — usually — water, a distributed stabilizer, and the need — responding — a stabilization assistant, a polymerization assistant, etc. — in addition, prepare the drainage system dispersion-medium object containing a distributed stabilizer. on the other hand — a foaming agent, a polymerization nature monomer, and a cross-linking monomer — separate — a drainage system dispersion-medium object — in addition, a drainage system dispersion medium — although it may unify in a body and polymerization nature mixture (oil mixture) may be formed, since these are usually mixed beforehand — a drainage

system dispersion medium — it adds inside of the body, the case where an early polymerization needs to be avoided although a polymerization initiator can be beforehand added and used for a polymerization nature monomer — for example, polymerization nature mixture — a drainage system dispersion medium — while adding and stirring inside of the body — a polymerization initiator — adding — a drainage system dispersion medium — you may unify in a body. Another container performs mixing with polymerization nature mixture and a drainage system dispersion-medium object, and you may also teach a polymerization can, after carrying out stirring mixing by the agitator and disperser which have high shearing force.

[0054] carrying out stirring mixing of polymerization nature mixture and the drainage system dispersion-medium object — a drainage system dispersion medium — the drop of polymerization nature mixture is corned in a body. Although it is desirable to make it mostly in agreement with the mean particle diameter of the heat-expandable microsphere made into the purpose as for the mean particle diameter of a drop, it is usually about 3–100 micrometers. In order for particle size distribution to obtain a very sharp heat-expandable microsphere, it is desirable to adopt the approach of supplying a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring distribution inside of a plane, pouring in the dispersion liquid obtained after stirring both continuously and making it distributing by this stirring distribution in a plane into a polymerization tank, and performing a suspension polymerization within this polymerization tank.

[0055] In the process which more specifically supplies a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring distribution inside of a plane \*\* How to supply continuously a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring distribution inside of a plane by the fixed ratio as respectively different flow, And \*\* drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture are poured in into a distributed tub, and after stirring both and making it distribute primarily within this distributed tub, there is the approach of supplying the obtained primary dispersion liquid to the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring distribution inside of a plane.

[0056] By the approach of the aforementioned \*\*, in the process which supplies a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring distribution inside of a plane, the drainage system dispersion-medium object 1 and the polymerization nature mixture 2 are continuously supplied to the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring distribution inside of a plane with a fixed ratio as respectively different flow, for example so that it may be shown drawing 2 . The drainage system dispersion-medium object 1 is held in the tank 3, and, specifically, the polymerization nature mixture 2 is held in the tank 4, respectively. The polymerization nature mixture 2 is supplied for the drainage system dispersion-medium object 1 as respectively different flow from Rhine 8 from Rhine 6 using a pump 7 using a pump 5 in the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring disperser 9. The supply ratio of the drainage system dispersion-medium object 1 and the polymerization nature mixture 2 is within the limits of 1:1–6:1, and is usually within the limits of 2:1–4:1 more preferably. After stirring both continuously and making it distribute in this stirring disperser 9, the obtained dispersion liquid are poured in into a polymerization tank 11 through Rhine 10, and a suspension polymerization is performed within this polymerization tank 11.

[0057] The drainage system dispersion-medium object 1 and the polymerization nature mixture 2 are poured in into the distributed tub 12, and both are stirred and it is made to distribute primarily within this distributed tub 12 by the approach of the aforementioned \*\*, in the process which supplies a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring distribution inside of a plane, as shown in drawing 3 . In the distributed tub 12, it usually has the general stirring aerofoil. The ratio of the drainage system dispersion-medium object 1 and the \*\*\*\* mixture 2 is within the limits of 1:1–6:1, and is usually within the limits of 2:1–4:1 more preferably. The primary dispersion liquid obtained by stirring within the distributed tub are supplied through Rhine 14

using a pump 13 in the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring disperser 9. After stirring primary dispersion liquid further and making it distribute in this stirring disperser 9, the obtained dispersion liquid are poured in into a polymerization tank 11 through Rhine 15, and a suspension polymerization is performed within this polymerization tank 11. According to the approach of the above-mentioned \*\*, particle size distribution is stabilized and can obtain a sharp heat-expandable microsphere.

[0058] By adopting such an approach, by 3-100 micrometers, the coefficient of variation of particle size distribution is desirable, and mean particle diameter can obtain more preferably the heat-expandable microsphere which has 1.10% or less of sharp particle size distribution preferably especially 1.30% or less 1.50% or less. The heat-expandable microsphere with sharp particle size distribution has sharp foaming, and uniform foam and a foaming article can be given.

[0059] In this invention, a batch process high-speed rotation quantity shear disperser as shown in drawing 4 can be used. By the approach using a batch process high-speed rotation quantity shear disperser, by carrying out stirring distribution, the drainage system dispersion-medium object 1 and the polymerization nature mixture 2 are thrown in in the batch process high-speed rotation quantity shear disperser 16, the minute drop of polymerization nature mixture is corned, subsequently, dispersion liquid are poured in into a polymerization tank 11 via Rhine 18 using a pump 17, and a suspension polymerization is performed within this polymerization tank.

[0060] Usually a suspension polymerization deaerates the inside of a reaction vessel, or permutes it with inert gas, carries out a temperature up to the temperature of 30-100 degrees C, and is performed. The aqueous phase is removed by filtration, centrifugal separation, and sedimentation after a suspension polymerization. Heat-expandable microspheres are collected in the state of a wet cake, after filtering and washing. it is extent to which a foaming agent does not gasify a heat-expandable microsphere if needed -- it dries at low temperature comparatively. A heat-expandable microsphere can perform surface treatment with various compounds, and can also make non-subtlety powder adhere by request. Furthermore, a front face can also be coated with various ingredients other than non-subtlety powder.

[0061] 2. Although the heat-expandable microsphere of heat-expandable microsphere this invention has the structure where the foaming agent was enclosed in the outer shell formed from the polymer and an outer shell polymer is formed from the polymerization of a polymerization nature monomer (usually vinyl system monomer), in this invention, it is a polymerization nature monomer and polymerization nature monomer criteria, and is formed by carrying out the polymerization of the cross-linking monomer of 5 or less % of the weight of excess 1% of the weight.

[0062] In addition to a polymerization nature monomer, comparatively a lot of cross-linking monomers and since it is preferably formed using the 2 organic-functions cross-linking monomer, the temperature dependence of the elastic modulus of an outer shell polymer is [ the outer shell polymer ] small [ the heat-expandable microsphere of this invention ]. If kneading processing, calendering, extrusion, injection molding, etc. are processed, neither destruction of an outer shell nor dissipation of endocyst gas can take place the resin constituent which followed, for example, blended the heat-expandable microsphere of this invention with thermoplastics easily.

[0063] Moreover, since the heat-expandable microsphere of this invention has the small temperature dependence of the elastic modulus of an outer shell polymer, the large processing appropriate temperature range for foaming to homogeneity can be taken. Please refer to drawing 1 at this point. Drawing 1 is a graph which shows the relation between the elastic modulus of an outer shell polymer, and measurement temperature. Since an elastic modulus will fall rapidly if temperature rises, the outer shell polymer (a) of the conventional heat-expandable microsphere has the narrow temperature requirement (a2-a1) of the elastic-modulus field which carries out suitable foaming (homogeneity foaming). On the other hand, since the outer shell polymer (b) of the heat-expandable microsphere of this invention has the wide temperature requirement (b2-b1) of the elastic-modulus field which carries out suitable foaming, the large processing appropriate temperature range for foaming to homogeneity can be taken.

[0064] Although especially the mean particle diameter of the heat-expandable microsphere of

this invention is not limited, it is usually within the limits of 5–50 micrometers preferably 3–100 micrometers. Fizz will become inadequate if this mean particle diameter is too small. the field as which a beautiful appearance will be required if mean particle diameter is too large — a front face — rough — \*\* — a sake — not being desirable — moreover, it becomes inadequate [ the resistance over shearing force ].

[0065] Although especially the coefficient of variation of the particle size distribution is not restricted, as for the heat-expandable microsphere of this invention, it is desirable that this coefficient of variation is 1.50% or less especially for the application as which sharp foaming is required. The coefficient of variation of particle size distribution is 1.10% or less especially preferably 1.30% or less more preferably. When this coefficient of variation is too large, the heat-expandable microsphere of large particle diameter and small particle diameter will be intermingled. In order that the direction of large particle diameter may show the inclination for foaming initiation temperature to become low, in order to prevent early foaming and to obtain uniform foaming, it is more desirable than small particle diameter to make small coefficient of variation of a heat-expandable microsphere. As an approach of obtaining a heat-expandable microsphere with a very small coefficient of variation of particle size distribution, the approach of the above-mentioned \*\* and \*\* is mentioned.

[0066] In this invention, the coefficient of variation of particle size distribution is a value computed based on the following formula (1) and (2).

[0067]

[Equation 1]

$$C_v = \left[ \sqrt{\frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left( \frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right)^2} - \mu^2 \right] / \mu \times 100 \quad (1)$$

[0068]

[Equation 2]

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left( \frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right) \quad (2)$$

[0069] (The inside of a formula,  $\mu$  = average,  $x_j$  = particle diameter,  $q_j$  = frequency distribution)

[0070] The contents of the foaming agent in the heat-expandable microsphere of this invention are all weight criteria, and are usually 7 – 35 % of the weight preferably five to 50% of the weight. If there are too few contents of a foaming agent, expansion ratio will become inadequate, and if too large, the thickness of an outer shell will become thin and it will lifting-come to be easy of early foaming and the burst of an outer shell at the time of processing in response to the shearing force under heating. As a foaming agent, there are a low-boiling point organic solvent, a compound which decomposes with heating and generates gas, and a low-boiling point organic solvent is desirable also in these. A foaming agent is chosen from what becomes a gas at the temperature below the softening temperature of the polymer which forms an outer shell.

[0071] The outer shell of the heat-expandable microsphere of this invention is usually formed from the polymer excellent in gas barrier property and thermal resistance. Specifically, it can form using various polymerization nature monomers, such as acrylic ester, acrylonitrile (meta), a vinylidene chloride, a vinyl chloride, and styrene, as described above. Also in these, a vinylidene-chloride (\*\*) polymer and (meta) an acrylonitrile (\*\*) polymer are desirable, when making gas barrier property, solvent resistance, thermal resistance, fizz, etc. balance highly. According to this invention, the heat-expandable microsphere in which various foaming behavior is shown can be obtained by the combination of a polymerization nature monomer and the control of a presentation ratio to be used, and selection of the class of foaming agent.

[0072] Especially the heat-expandable microsphere of this invention is excellent in the working characteristic, and its balance of a foaming property (thermal-expansion nature) and a working characteristic is good. In spite of using the cross linking agent for the heat-expandable microsphere of this invention at a rate exceeding 1 % of the weight, thermal-expansion nature does not lose but the maximum expansion ratio is 5 or more times. Preferably, 10 or more times, the maximum expansion ratio is 20 or more times more preferably, and, in many cases, can attain



the about 30 to 60-time maximum expansion ratio.

[0073] The heat-expandable microsphere of this invention has the small temperature dependence of the elastic modulus of the outer shell formed from the polymer. Moreover, the heat-expandable microsphere of this invention has the large proper temperature region of processing. Furthermore, the heat-expandable microsphere of this invention has the high maintenance capacity of resistance (chemical resistance, solvent resistance) and a foaming property to polar solvents, a plasticizer, etc. These properties that the heat-expandable microsphere of this invention has are concretely shown in the example.

[0074] The small thing of the temperature dependence of foaming is mentioned as an example of the property of the heat-expandable microsphere of this invention. for example, the case where the outer shell polymer of the heat-expandable microsphere of this invention is a vinylidene-chloride (\*\*) polymer like the above-mentioned -- the maximum expansion ratio R1 Expansion ratio R2 in temperature to that temperature high, 10 degrees C when receiving a ratio (R2 / R1) -- usually -- 0.8 to 0.4 -- desirable -- 0.9 to 0.5 -- it is 1-0.5 more preferably.

[0075] the case where the outer shell polymer of the heat-expandable microsphere of this invention is an acrylonitrile copolymer [(meta) less than [ of acrylonitrile / more than copolymerization rate =30 % of the weight 80 % of the weight ]] like the above-mentioned (meta) -- the maximum expansion ratio R1 Expansion ratio R2 in temperature to that temperature high, 5 degrees C when receiving a ratio (R2 / R1) -- usually -- one to 0.8 -- desirable -- one to 0.85 -- it is 1-0.9 more preferably.

[0076] Maintaining fizz to altitude, when acrylonitrile (meta) (\*\*) polymer [(meta) acrylonitrile is =80 - 100 % of the weight] comparatively and the outer shell polymer of the heat-expandable microsphere of this invention uses the 2 organic-functions cross-linking monomer which has the aforementioned flexibility chain especially as a cross-linking monomer 1% of the weight at a rate of 5 or less % of the weight of excess, the temperature dependence of the elastic modulus of an outer shell polymer is small, and the heat-expandable microsphere excellent in workability or chemical resistance can be obtained.

[0077] The heat-expandable microsphere of this invention is excellent in the resistance in an elevated temperature and a raise in a shear in the elastic modulus of the outer shell polymer in 190 degrees C or more being a two or more  $10^6$  N/m and two or less  $10^9$  N/m thing. The elastics modulus of an outer shell polymer are two or more  $10^7$  N/m and two or less  $10^8$  N/m especially preferably more preferably two or more  $5.0 \times 10^6$  N/m and two or less  $10^9$  N/m.

[0078] 3. Heating foaming (heat expansion) is carried out, or the heat-expandable microsphere of application this invention is used for various fields with un-foaming. A heat-expandable microsphere is used for the foaming agent of the bulking agent of coatings, such as an automobile, wallpaper, and foaming ink (relief encaustic attachment of T-shirt etc.), a contraction inhibitor, etc., for example using the expansibility. A heat-expandable microsphere is used using the increment in the volume by foaming for the purpose of lightweight-izing of plastics, a coating, various materials, etc., porosity-izing, and various functional grants (for example, slip characteristics, adiathermic, cushioning properties, insulation, etc.). The heat-expandable microsphere of this invention can be used suitable for the coating with which front-face nature and smooth nature are demanded, wallpaper, and the ink field. Since it excels in the working characteristic, the heat-expandable microsphere of this invention is applicable suitable for the application field which needs processing processes, such as kneading processing, calendering, extrusion, and injection molding.

[0079]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained more concretely. The measuring method of physical properties and a property is as follows.

(1) Put in into gear type oven, heat expansion ratio and maximum expansion ratio heat-expandable microsphere 0.7g for 2 minutes, and make it foam at predetermined temperature (foaming temperature). The obtained foam is put into a measuring cylinder, the volume is measured, and it breaks by the volume at the time of un-foaming, and considers as expansion ratio. Under the present circumstances, by 5-degree-C [ 100 degrees C to ] unit, the



temperature up of the expansion ratio is carried out, it is measured, and the expansion ratio concerned in foaming temperature when the greatest expansion ratio is obtained is defined as the maximum expansion ratio.

[0080] (2) Using particle-size-distribution measuring instrument SALD-3000J by mean-particle-diameter Shimadzu, the diameter of a median in weight criteria was measured, and it considered as mean particle diameter.

(3) The elastic-modulus heat-expandable microsphere was made to foam, and after extracting the foaming agent by which endocyst was carried out as much as possible, the heat press sheet was prepared with the heat press machine, and it started to the 1cmx1.5cmx0.25cm test piece. This test piece was heated under nitrogen-gas-atmosphere mind using the LEO graph solid of an Oriental energy machine factory with the frequency of 10 Hertz, and 3-degree-C programming rate for /, and the elastic modulus was measured.

[0081] (4) To the EVA system emulsion (55 % of the weight of concentration) containing the expansion ratio ethylene-vinylacetate copolymer (EVA; ethylene / vinyl acetate = 30/70 % of the weight) in a binder system, to the EVA5 weight section, add the heat-expandable microsphere 1 weight section, and prepare coating liquid. It applies and dries to double-sided art paper by the coating machine which has the gap of 200 micrometers, and subsequently to the oven of predetermined temperature, this coating liquid is put in and heated for 2 minutes. It considers as expansion ratio for the thickness ratio before and behind foaming to be also.

(5) Add the phthalic-acid JIISO noryl 2 weight section and the heat-expandable microsphere 1 weight section to a chemical-resistant glass test tube as a plasticizer, and prepare plasticizer liquid. This plasticizer liquid is heated at 140 degrees C using an oil bath, and the existence of foaming and extent of thickening of plasticizer liquid by the passage of time are observed.

[0082] (6) the expansion ratio polyvinyl chloride resin (Kureha Chemical Industry make S903) 50 weight section in a plasticization PVC sheet, and the dioctyl phthalate (DOP) 50 weight section -- receiving -- the heat-expandable microsphere 3 weight section -- in addition, prepare a compound. Roll kneading of the compound is carried out for 2 minutes at 120 degrees C, and the sheet of 1mm thickness is created. This sheet is cut out in the magnitude of 3x4cm angle, and it considers as a sample, and it reaches for 5 minutes and this sample is made to foam for 10 minutes in 200-degree C oven, respectively. Expansion ratio (%) is computed by measuring the specific gravity before and behind foaming.

(7)TMA(Thermo Mechanical Analysis)

TMA measurement was performed using TMA-7 mold by PerkinElmer, Inc. Sample about 0.25mg was used. The programming rate was considered as a part for part [ for 5 degrees-C/], and 20-degree-C/.

[0083] A total of the 470g drainage system dispersion-medium object which consists of colloidal silica 80.5g and 3.0g of 50% water solutions of diethanolamine-adipic-acid condensates of 20% of the [example 1 of comparison] solid content, 164.1g of sodium chlorides, 2.2g of 2.5% water solutions of potassium dichromate, 0.1g of hydrochloric acids, and deionized water was prepared.

[0084] On the other hand, 0.67g of trimethylolpropane trimethacrylate of acrylonitrile 141.7g, methacrylonitrile 67.1g, 11.2g of methyl methacrylates, and a 3 organic-functions cross-linking monomer, 26.1g of n pentane, 14.9g of petroleum ether, and the polymerization nature mixture that consists of azobisisobutyronitril 1.1g were prepared (weight %= acrylonitrile / methacrylonitrile / methyl-methacrylate =64.4/30.5/5.1 of a monomer component; 0.3% of the weight of the amount = monomer component of the cross-linking monomer used).

[0085] Stirring mixing was carried out by the batch process high-speed rotation quantity shearing-die disperser which shows this polymerization nature mixture and a drainage system dispersion-medium object to drawing 4 , and the minute drop of polymerization nature mixture was corned. The drainage system dispersion-medium object containing the minute drop of this polymerization nature mixture was taught to the polymerization can with an agitator (1.5L), and was made to react at 60 degrees C for 20 hours using a warm water bus. The acquired resultant was repeatedly given to the filtration and rinsing using a centrifugal separator, it considered as the cake-like object, this was dried one whole day and night, and mean particle diameter

obtained about 25 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-A) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.7%. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-A of this. A result is shown in Table 1. This example 1 of a comparison applies to the example 2 of JP,5-15499,B correspondingly. [0086] It replaced with 0.67g of trimethylolpropane trimethacrylate of a [example 1] 3 organic-functions cross-linking monomer, and mean particle diameter obtained about 26 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-1) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.7% like the example 1 of a comparison except having used diethylene-glycol dimethacrylate 3.5g (the amount of the cross-linking monomer used = 1.6% of the weight of a monomer component) of a 2 organic-functions cross-linking monomer. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-1 of this. A result is shown in Table 1.

[0087] The heat-expandable microsphere (MS-B) whose mean particle diameter is about 26 micrometers was obtained like the example 1 of a comparison except having set the amount of 0.67g of the trimethylolpropane trimethacrylate used of a [example 2 of comparison] 3 organic-functions cross-linking monomer to 3.5g. Since the resinous principle which forms the outer shell layer lost the property as thermoplastics sharply, it almost foamed to MS-B in no temperature region 140 degrees C or more. A result is shown in Table 1.

[0088]

[Table 1]

	比較例 1	実施例 1	比較例 2
<b>単量体 (wt.%)</b>			
アクリロニトリル	64.4	64.4	64.4
メタクリロニトリル	30.5	30.5	30.5
メタクリル酸メチル	5.1	5.1	5.1
<b>架橋性単量体</b>			
(1)トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.3	-	1.6
(2)ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6	-
<b>マイクロスフェア</b>			
平均粒径 (μm)	25	26	26
最大発泡倍率 (倍)	50	50	発泡せず
<b>EVAエマルジョン中での 発泡挙動 (*1)</b>			
発泡温度 170℃	5.5	5.5	-
発泡温度 190℃	3.7	4.3	-
<b>外殻重合体の弾性率 (N/m<sup>2</sup>)</b>			
測定温度 140℃	35 × 10 <sup>5</sup>	50 × 10 <sup>5</sup>	-
測定温度 190℃	9.0 × 10 <sup>5</sup>	14.5 × 10 <sup>5</sup>	-
<b>耐薬品性</b>			
可塑剤液 (*2) を 140℃ に 加熱	6 分後に一 部発泡して 増粘	7 分経過後 も発泡せず	-

[0089] (Footnote)

(\*1) The thickness ratio before and behind foaming of a heat-expandable microsphere content EVA system emulsion spreading layer.

(\*2) Plasticizer liquid = the phthalic-acid-diisononyl-ester 2 section / heat-expandable

microsphere 1 section [0090] (Consideration) MS-1 of an example 1 has the maximum expansion ratio (foaming temperature of 170 degrees C) as good as 50 times, although the amount of the cross-linking monomer used is over 1% of the weight of a monomer component. On the other hand, the polymer which forms an outer shell layer constructed the bridge over altitude, and MS-B (example 2 of a comparison) which used the 3 organic-functions cross-linking monomer at 1.6% of the weight of a rate of a monomer component has lost heat-expandable substantially. [0091] In the foaming behavior in the inside of an EVA system emulsion, although MS-1 of an example 1 made [ many ] the amount of the cross-linking monomer used by weight compared with MS-A of the example 1 of a comparison with 5.2 times (they are 5.2 times at the number of mols), it is 5.5 times the expansion ratio in 170 degrees C from which the maximum expansion ratio was obtained of this, and it holds the same high expansion ratio as MS-A. And it is 4.3 times the 190-degree C further hot expansion ratio of MS-1 of this, there is little decline in expansion ratio compared with 3.7 times of MS-A, and it turns out that it excels in thermal resistance.

[0092] If the elastic modulus of a 140-degree C outer shell polymer is compared, MS-1 of an example 1 has one 1.4 times the elastic modulus of this compared with MS-A of the example 1 of a comparison which is the heat-expandable microsphere of the typical conventional technique. That is, it turns out that the heat-expandable microsphere of this invention has the resistance over higher shearing force, and it excels in thermal resistance. When further hot 190 degrees C compare, MS-1 of an example 1 is 1.6 times the elastic modulus of an outer shell polymer of this compared with MS-A of the example 1 of a comparison. This means that the heat-expandable microsphere of this invention can take a large processing appropriate temperature region compared with the former in that contraction of a particle cannot take place easily and high expansion ratio can be held, and a list.

[0093] By chemical-resistant evaluation, at 140 degrees C, foaming took place in part after 6-minute heating, and the plasticizer liquid containing MS-A of the example 1 of a comparison was thickened remarkably. On the other hand, partial foaming was not accepted after 6-minute heating at 140 degrees C, and even if 7 minutes passed in the pan, partial foaming of the case of MS-1 of an example 1 was not carried out.

[0094] A total of the 520g drainage system dispersion-medium object which consists of [example 3 of comparison] colloidal silica 12g, 1.4g of diethanolamine-adipic-acid condensates, 154g of sodium chlorides, 0.12g of sodium nitrites, 0.2g of hydrochloric acids, and deionized water was prepared.

[0095] On the other hand, 1g of trimethylolpropane trimethacrylate of acrylonitrile 130g, methacrylonitrile 60g, ISOBO nil methacrylate 10g, and a 3 organic-functions cross-linking monomer, 38g of n pentane, and the polymerization nature mixture that consists of azobisisobutyronitril 1.2g were prepared (weight %= acrylonitrile / methacrylonitrile / ISOBO nil methacrylate =65/30/5 of a monomer component, and 0.5% of the weight of an amount of cross-linking monomer used = monomer component). Stirring mixing was carried out by the batch process high-speed rotation quantity shearing-die disperser which shows this polymerization nature mixture and a drainage system dispersion-medium object to drawing 4 , and the minute drop of polymerization nature mixture was corned.

[0096] The drainage system dispersion-medium object containing the minute drop of this polymerization nature mixture was taught to the polymerization can with an agitator (1.5L), and was made to react at 60 degrees C for 22 hours using a warm water bus. The acquired resultant was repeatedly given to the filtration and rinsing using a centrifugal separator, it considered as the cake-like object, this cake-like object was dried one whole day and night, and mean particle diameter obtained about 28 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-C) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.8%. It was about 55 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-C of this. This example 3 of a comparison applies to the example 2 of JP,5-285376,A correspondingly. A result is shown in Table 2.

[0097] It replaced with 1g of trimethylolpropane trimethacrylate of a [example 2] 3 organic-functions cross-linking monomer, and mean particle diameter obtained about 30 micrometers and

the heat-expandable microsphere (MS-2) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.6% like the example 3 of a comparison except having used diethylene-glycol dimethacrylate 3.5g (the amount of the cross-linking monomer used = 1.6% of the weight of a monomer component) of a 2 organic-functions cross-linking monomer. It was about 55 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of these MS-2 of this. A result is shown in Table 2.

[0098]

[Table 2]

	比較例 3	実施例 2
<u>単量体 (wt.%)</u>		
アクリロニトリル	65.0	65.0
メタクリロニトリル	30.0	30.0
イソボルニルメタクリレート	5.0	5.0
<u>架橋性単量体</u>		
(1)トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	0.5	-
(2)ジエチレングリコールジメタクリレート	-	1.6
<u>マイクロスフェア</u>		
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	28	30
最大発泡倍率 (倍)	55	55
<u>外殻重合体の弾性率 (<math>\text{N}/\text{m}^2</math>)</u>		
測定温度 194℃	$15 \times 10^6$	$15 \times 10^6$
測定温度 210℃	$5.3 \times 10^6$	$14 \times 10^6$

[0099] (Consideration) When the elastic modulus of an outer shell polymer was compared, MS-2 of an example 2 were the same as MS-C of the example 3 of a comparison which is the heat-expandable microsphere of the typical conventional technique, when measurement temperature was 194 degrees C. However, when the hot measurement temperature of 210 degrees C compares, the elastic modulus of the outer shell polymer of MS-2 is 2.6 times MS-A. Moreover, MS-2 of an example 2 have the very small decline in the elastic modulus of the outer shell polymer in a 194 to 210 degrees C temperature region. This means that the heat-expandable microsphere of this invention can take a large working temperature region compared with the former in that contraction of a particle cannot take place easily in a high temperature region, and high expansion ratio can be held, and a list. If another view is carried out, it also means that there is resistance over higher shearing force and there is thermal resistance.

[0100] They are colloidal silica 16.5g and a diethanolamine-adipic-acid condensation product to a polymerization can with a [example 3] agitator (1.5L). 1.6g, 169.8g of salt, 0.11g of sodium nitrites, and water were prepared so that it might be set to 557g in total, and the drainage system dispersion-medium object was prepared. The hydrochloric acid was added and adjusted so that pH of a drainage system dispersing element might be set to 3.2.

[0101] On the other hand, the polymerization nature mixture which consists of acrylonitrile 147.4g, methacrylonitrile 70.4g, 2.2g [ of methyl methacrylates ], and diethylene-glycol dimethacrylate 3.5g, isopentane 41.8g, and azobisisobutyronitril 1.32g was prepared (weight %= acrylonitrile / methacrylonitrile / methyl-methacrylate =67/32/1 of a monomer component, and 1.6% of the weight of an amount of cross-linking monomer used = monomer component). Stirring mixing was carried out by the batch process high-speed rotation quantity shearing-die disperser which shows this polymerization nature mixture and the drainage system dispersion-medium object prepared with the above to drawing 4 , and the minute drop of polymerization nature mixture was corned.

[0102] The drainage system dispersion-medium object containing the minute drop of this

polymerization nature mixture was taught to the polymerization can with an agitator (1.5L), and was made to react at 60 degrees C for 45 hours using a warm water bus. Filtration and rinsing were repeated for the acquired resultant and mean particle diameter obtained about 30 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-3) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.8%. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-3 of this. A result is shown in Table 3.

[0103] Mean particle diameter obtained about 30 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-4) whose coefficient of variation of particle size distribution is 2.1% like the example 3 except having changed the charge of a monomer so that the preparation weight ratio of a [example 4] monomer component might be set to acrylonitrile / methacrylonitrile =70/30. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of these MS-4 of this. A result is shown in Table 3.

[0104] It replaced with diethylene-glycol dimethacrylate 3.5g of a [example 4 of comparison] 2 organic-functions cross-linking monomer, and mean particle diameter obtained about 30 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-D) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.6% like the example 3 except having used 0.6g (the amount of the cross-linking monomer used = 0.3% of the weight of a monomer component) of trimethylolpropane trimethacrylate of a 3 organic-functions cross-linking monomer. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of this MS-D of this. A result is shown in Table 3.

[0105] It replaced with diethylene-glycol dimethacrylate 3.5g of a [example 5 of comparison] 2 organic-functions cross-linking monomer, and mean particle diameter obtained about 30 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-E) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.9% like the example 4 except having used 0.6g (the amount of the cross-linking monomer used = 0.3% of the weight of a monomer component) of trimethylolpropane trimethacrylate of a 3 organic-functions cross-linking monomer. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of this MS-E of this. A result is shown in Table 3.

[0106]

[Table 3]

	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5
<u>単量体 (wt.%)</u>				
アクリロニトリル	67.0	70.0	67.0	70.0
メタクリロニトリル	32.0	30.0	32.0	30.0
メタクリル酸メチル	1.0	-	1.0	-
<u>架橋性単量体</u>				
(1) トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	-	-	0.3	0.3
(2) ジエチレングリコール ジメタクリレート	1.6	1.6	-	-
<u>マイクロスフェア</u>				
平均粒径 (μm)	30	30	30	30
最大発泡倍率 (倍)	50	50	50	50
<u>可塑化PVCシート (*1)</u>				
200℃のオープン中での 発泡倍率(%) (*2)				
5分後の発泡倍率	250	250	180	200
10分後の発泡倍率	220	170	120	125

[0107] (Footnote)

(\*1) The sheet of 3x4cm (\*2) angle of sheets of 1mm thickness which kneaded 100g of mixture

which consists of the PVC50 section / DOP50 section / heat-expandable microsphere 3 section for 2 minutes, and prepared it with the 120-degree C roll kneader was made to foam in 200-degree C oven, and expansion ratio (%) was computed from the measured value of the specific gravity before and behind foaming.

[0108] (Consideration) Each plasticization PVC sheet containing the heat-expandable microsphere (MS-3 and MS-4) of examples 3 and 4 shows advanced expansion ratio after 200 degrees C / 5 minutes, respectively, and is maintaining high expansion ratio also after 200 degrees C / 10 minutes. On the other hand, each plasticization PVC sheet containing the heat-expandable microsphere (MS-D and MS-E) of the examples 4 and 5 of a comparison had remarkable foaming at 120 degrees C, the expansion ratio of 200 degrees C / 5 minutes after was small, further, the expansion ratio of 200 degrees C / 10 minutes after fell remarkably, and the so-called permanent-set-in-fatigue phenomenon was observed.

[0109] It measured so that [example 6 of comparison] colloidal silica 5g, 0.5g of diethanolamine-adipic-acid condensation products, 0.12g of sodium nitrites, and water might be set to 600g in total, and the drainage system dispersion-medium object was prepared. The hydrochloric acid was added and adjusted so that pH of a drainage system dispersion-medium object might be set to 3.2.

[0110] On the other hand, the polymerization nature mixture which consists of 0.4g [ of trimethylolpropane trimethacrylate of acrylonitrile 120g, 120g of methyl methacrylates, and a 3 organic-functions cross-linking monomer ], isopentanesg [ 70 ] and 2, and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 1.2g was prepared (the weight %= acrylonitrile / methyl methacrylate of a monomer component = 50/50 and 0.2% of the weight of an amount of cross-linking monomer used = monomer component). Stirring mixing was carried out by the batch process high-speed rotation quantity shearing-die disperser which shows this polymerization nature mixture and a drainage system dispersion-medium object to drawing 4 , and the minute drop of polymerization nature mixture was prepared.

[0111] The drainage system dispersion-medium object containing the minute drop of this polymerization nature mixture was taught to the polymerization can with an agitator (1.5L), and was made to react at 53 degrees C for 22 hours using a warm water bus. After filtering and rinsing the resultant of acquired pH6.3 and repeating this, it dried and mean particle diameter obtained 14 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-F) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.6%. It was about 18 times the 145-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-F of this, and was about 12 times the expansion ratio in 150 degrees C of this. A result is shown in Table 4.

[0112] Instead of 0.4g of trimethylolpropane trimethacrylate of a [example 5] 3 organic-functions cross-linking monomer, mean particle diameter obtained about 15 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-5) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.7% like the example 6 of a comparison except having used diethylene-glycol dimethacrylate 3.2g (the amount of the cross-linking monomer used = 1.6% of the weight of a monomer component) of a 2 organic-functions cross-linking monomer. It was about 40 times the 145-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of these MS-5 of this, and even if it raised foaming temperature to 150 degrees C, it was maintaining one about 40 times the maximum expansion ratio of this. A result is shown in Table 4.

[0113]

[Table 4]

	比較例 6	実施例 5
<u>単量体 (wt.%)</u>		
アクリロニトリル	50.0	50.0
メタクリル酸メチル	50.0	50.0
架橋性単量体		
(1)トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.2	-
(2)ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6
<u>マイクロスフェア</u>		
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	14	15
発泡倍率 (倍)		
発泡温度 145℃	18	40
発泡温度 150℃	12	40

[0114] It measured so that [example 7 of comparison] colloidal silica 8.8g, 0.8g of diethanolamine-adipic-acid condensation products, 0.13g of sodium nitrites, and water might be set to 528g in total, and the drainage system dispersion-medium object was prepared.

[0115] On the other hand, the polymerization nature mixture which consists of 143g [ of vinylidene chlorides ] and acrylonitrile 66g, 11g [ of methyl methacrylates ], 0.33g [ of trimethylolpropane trimethacrylate ], and isopropyl peroxy dicarbonate 2.2g and isobutane 35.2g was prepared (weight %= vinylidene-chloride / acrylonitrile / methyl-methacrylate =65/30/5 of a monomer component, and 0.15% of the weight of an amount of cross-linking monomer used = monomer component). Subsequently, after carrying out stirring mixing by the batch process high-speed rotation quantity shearing-die disperser which shows this polymerization nature mixture and the drainage system dispersion-medium object prepared by the above to drawing 4 and corning the minute drop of polymerization nature mixture, it taught the polymerization can and was made to react at 50 degrees C for 22 hours. Filtration and rinsing were repeated for the acquired resultant and mean particle diameter obtained about 15 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-G) whose coefficient of variation of particle size distribution is 1.6%. Although it was about 50 times the expansion ratio (the maximum expansion ratio) in 120 degrees C of this, expansion ratio is remarkable about 18 times, and this MS-G fell, when foaming temperature was raised to 130 degrees C. A result is shown in Table 5.

[0116] Instead of 0.33g of trimethylolpropane trimethacrylate of a [example 6] 3 organic-functions cross-linking monomer, mean particle diameter obtained heat-expandable microsphere MS-6 whose coefficient of variation of about 15 micrometers and particle size distribution is 1.7% like the example 7 of a comparison except having used diethylene-glycol dimethacrylate 3.5g (the amount of the cross-linking monomer used = 1.6% of the weight of a monomer component) of a 2 organic-functions cross-linking monomer. It was about 50 times the 120-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of these MS-6 of this, and even if it raised foaming temperature to 130 degrees C, it showed one about 35 times the high expansion ratio of this. A result is shown in Table 5.

[0117]

[Table 5]

	比較例 7	実施例 6
<u>単量体 (wt.%)</u>		
塩化ビニリデン	65.0	65.0
アクリロニトリル	30.0	30.0
メタクリル酸メチル	5.0	5.0
架橋性単量体		
(1)トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.15	-
(2)ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6
<u>マイクロスフェア</u>		
平均粒径 (μm)	15	15
発泡倍率 (倍)		
発泡温度 120℃	50	50
発泡温度 130℃	18	35

[0118] It replaces with 0.67g of trimethylolpropane trimethacrylate of a [example 7] 3 organic-functions cross-linking monomer. In case stirring mixing of this polymerization nature mixture and the drainage system dispersion-medium object is carried out using diethylene-glycol dimethacrylate 3.5g (the amount of the cross-linking monomer used = 1.6% of the weight of a monomer component) of a 2 organic-functions cross-linking monomer, as shown in drawing 2 Hold a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to a respectively different tub, and it is made to be the same as that of the example 1 of a comparison except performing a suspension polymerization, after passing a continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring disperser for these continuously by a certain fixed ratio. Mean particle diameter obtained about 25 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-7) whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.3%. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-7 of this. Even if it held the plasticizer liquid containing these MS-7 for 8 minutes at 140 degrees C, it did not carry out partial foaming. On the other hand, in the case of MS-1 of an example 1, when it passed over for 8 minutes, partial foaming began to be accepted a little. As for this, in addition to the class of cross-linking monomer, and the effectiveness of the amount used, the particle size distribution of MS-7 originates in a sharp thing compared with MS-1.

[0119] In case stirring mixing of [example 8] polymerization nature mixture and the drainage system dispersion-medium object is carried out, as shown in drawing 2 Hold a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to a respectively different tub, and except performing a suspension polymerization, after passing a continuous system high-speed rotation quantity shearing-die disperser for these continuously by a certain fixed ratio Mean particle diameter obtained about 30 micrometers and a heat-expandable microsphere with the sharp particle size distribution whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.3% (MS-8) like the example 3. It was about 50 times the 170-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-8 of this.

[0120] Compared with the plasticization PVC sheet with which the thickness of the sheet of 1mm thickness which kneaded for 2 minutes and was prepared with the 120-degree C roll kneader does not contain MS-3, thickness increased the plasticization PVC sheet (refer to Table 3) containing MS-3 of an example 3 by about 10%. On the other hand, the plasticization PVC sheet containing MS-8 did not almost have thickness change compared with the plasticization PVC sheet with which the thickness of the sheet of 1mm thickness which kneaded for 2 minutes and was prepared with the 120-degree C roll kneader does not contain MS-8. That is, it can be said that MS-8 are excellent in the partial foaming property at the time of roll kneading (it is hard to carry out partial foaming).

[0121] In case stirring mixing of [example 9] polymerization nature mixture and the drainage



system dispersion-medium object is carried out, as shown in drawing 2 Hold a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to a respectively different tub, and except performing a suspension polymerization, after passing a continuous system high-speed rotation quantity shearing-die disperser for these continuously by a certain fixed ratio Mean particle diameter obtained about 15 micrometers and a heat-expandable microsphere with the sharp particle size distribution whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.5% (MS-9) like the example 5. It was about 40 times the 145-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-9 of this, and even if it raised foaming temperature to 150 degrees C, it was maintaining one about 40 times the maximum expansion ratio of this.

[0122] These MS-9 and MS-5 (example 5) were applied to double-sided art paper according to the measuring method of the expansion ratio in a binder system, respectively. When such wet spreading papers are dried with 1-degree-C programming rate for /with a dryer, it has foamed to MS-5 at temperature lower than MS-9. This means what (it can dry at an elevated temperature in a short time) working speed can be raised for, if the sharp heat-expandable microsphere of particle size distribution like MS-9 is used.

[0123] In case stirring mixing of [example 10] polymerization nature mixture and the drainage system dispersion-medium object is carried out, as shown in drawing 2 Hold a drainage system dispersion-medium object and polymerization nature mixture to a respectively different tub, and except performing a suspension polymerization, after passing a continuous system high-speed rotation quantity shearing-die disperser for these continuously by a certain fixed ratio Mean particle diameter obtained about 15 micrometers and a heat-expandable microsphere with the sharp particle size distribution whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.2% (MS-10) like the example 6. It was about 50 times the 120-degree C expansion ratio (the maximum expansion ratio) of MS-10 of this, and even if it raised foaming temperature to 130 degrees C, it was maintaining one about 35 times the maximum expansion ratio of this. When the foaming behavior was observed carrying out a temperature up the rate for 5-degree-C/under a microscope with a hot stage, MS-10 had the high temperature to which it foams compared with MS-6 of an example 6. Therefore, MS-10 are judged that foaming has taken place in Sharp.

[0124] It replaced with [example 11] isopentane 41.8g, and mean particle diameter obtained about 30 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-11) whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.5% like the example 8 except having used an isopentane / 2,2,4-trimethylpentane (weight ratio = 20/10) 66g as a foaming agent. It was about 40 times the 180-degree C expansion ratio of MS-11 of this.

[0125] The plasticization PVC sheet containing MS-11 did not almost have thickness change compared with the plasticization PVC sheet with which the thickness of the sheet of 1mm thickness which kneaded for 2 minutes and was prepared with the 120-degree C roll kneader does not contain MS-11. That is, it can be said that MS-11 are excellent in the partial foaming property at the time of roll kneading (it is hard to carry out partial foaming).

[0126] It replaced with [example 12] isopentane 41.8g, and mean particle diameter obtained about 31 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-12) whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.4% like the example 8 except having used an isopentane / 2,2,4-trimethylpentane (weight ratio = 15/15) 66g as a foaming agent.

[0127] The plasticization PVC sheet containing MS-12 did not almost have thickness change compared with the plasticization PVC sheet with which the thickness of the sheet of 1mm thickness which kneaded for 2 minutes and was prepared with the 120-degree C roll kneader does not contain MS-12. That is, it can be said that MS-12 are excellent in the partial foaming property at the time of roll kneading (it is hard to carry out partial foaming).

[0128] It replaced with [example 13] isopentane 41.8g, and mean particle diameter obtained about 30 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-13) whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.3% like the example 8 except having used an isopentane / 2,2,4-trimethylpentane (weight ratio = 10/20) 66g as a foaming agent.

[0129] The plasticization PVC sheet containing MS-13 did not almost have thickness change compared with the plasticization PVC sheet with which the thickness of the sheet of 1mm thickness which kneaded for 2 minutes and was prepared with the 120-degree C roll kneader

does not contain MS-13. That is, it can be said that MS-13 are excellent in the partial foaming property at the time of roll kneading (it is hard to carry out partial foaming).

[0130] It replaced with [example 14] isopentane 41.8g, and mean particle diameter obtained about 30 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-14) whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.5% like the example 8 except having used an isopentane / 2,2,4-trimethylpentane (weight ratio = 6/24) 66g as a foaming agent.

[0131] It replaced with [example 15] isopentane 41.8g, and mean particle diameter obtained about 29 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-15) whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.2% like the example 3 except having used 2,2,4-trimethylpentane 66g as a foaming agent.

[0132] It replaced with [example 16] isopentane 41.8g, and mean particle diameter obtained about 32 micrometers and the heat-expandable microsphere (MS-16) whose coefficient of variation of particle size distribution is 0.3% like the example 3 except having used heptane 66g as a foaming agent.

[0133] [Example 17] TMA measurement was performed about sample MS-3 prepared in the above-mentioned example, and MS-11-MS-15. A result is shown in Table 6.

[0134]

[Table 6]

サンプル名	発泡剤 (重量比)	膨張開始 温度(℃)	最大発泡 温度(℃)	相対発泡 倍率(*)
MS-3	イソペンタン単独	136	171	100
MS-11	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(20/10)	157	178	82
MS-12	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(15/15)	169	186	61
MS-13	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(10/20)	182	191	55
MS-14	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(6/24)	197	203	50
MS-15	2,2,4-トリメチルペンタン単独	217	220	37

(\*) Relative comparison of the amount of displacement by expansion [0135] MS-D prepared in the example 4 of a [example 18] comparison and MS-14-16 which were prepared in the examples 14-16 were boiled for 10 minutes at 100 degrees C, after 1g distributed in 99g of water, respectively. It observes whether the particle which foamed on the water surface has floated, and the result is shown in Table 7.

[0136]

[Table 7]

サンプル	発泡剤	煮沸後の様子
MS-14	イソペンタン／2，2，4-トリメチルペンタン（重量比＝6／24）	浮上粒子無し
MS-15	2，2，4-トリメチルペンタン	浮上粒子無し
MS-16	ヘプタン	浮上粒子無し
MS-D	イソペンタン	浮上粒子有り

[0137]

[Effect of the Invention] According to this invention, the heat-expandable microsphere suitable for processing of kneading processing to which strong shearing force is applied, calendering, extrusion, injection molding, etc., and its manufacture approach are offered. Moreover, according to this invention, the heat-expandable microsphere with small temperature dependence and its manufacture approach of an elastic modulus of the outer shell formed from the polymer are offered. The heat-expandable microsphere of this invention has the large appropriate temperature region of processing, and its maintenance capacity of chemical resistance, or a solvent resistance and a foaming property is high. Furthermore, according to this invention, in addition to having said many properties, the coefficient of variation of particle size distribution is very small, and a heat-expandable microsphere with sharp foaming is offered.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a graph which shows the relation between the elastic modulus of the outer shell polymer of a heat-expandable microsphere, and measurement temperature.

[Drawing 2] Drawing 2 is the explanatory view showing an example of the manufacture approach of a heat-expandable microsphere which used the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die disperser.

[Drawing 3] Drawing 3 is the explanatory view showing other examples of the manufacture approach of a heat-expandable microsphere of having used the continuous system high-speed rotation quantity shearing-die disperser.

[Drawing 4] Drawing 4 is the explanatory view showing an example of the manufacture approach of a heat-expandable microsphere which used the batch process high-speed rotation quantity shearing-die disperser.

[Description of Notations]

1: Drainage system dispersion-medium object

2: Monomer mixture

3: Tub

4: Tub

5: Pump

6: Rhine

7: Pump

8: Rhine

9: Continuous system high-speed rotation quantity shearing-die stirring disperser

10: Rhine

11: Polymerization tank

12: Distributed tub

13: Pump

14: Rhine

15: Rhine

16: Batch process high-speed rotation quantity shearing-die disperser

17: Pump

18: Rhine

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

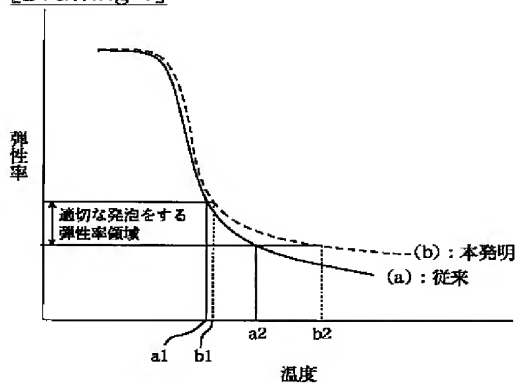
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

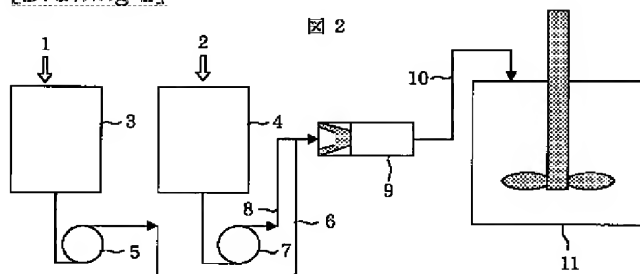
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

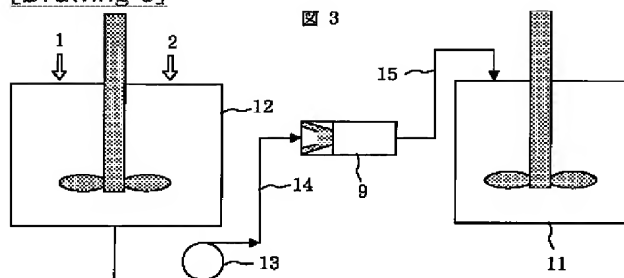
[Drawing 1]



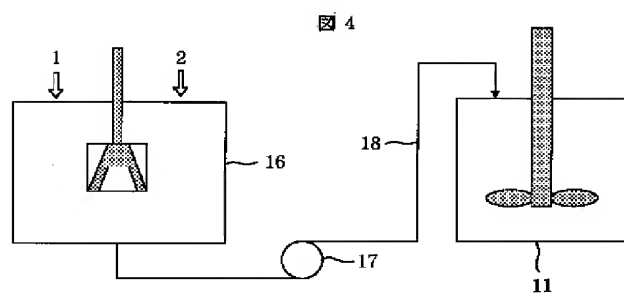
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-12693  
(P2002-12693A)

(43) 公開日 平成14年 1 月15日 (2002. 1. 15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 9/20	C E R	C 0 8 J 9/20	C E R 4 F 0 7 4
B 0 1 J 13/14		C 0 8 F 2/18	4 G 0 0 5
C 0 8 F 2/18		2/44	Z 4 J 0 1 1
2/44		14/08	4 J 0 2 7
14/08		20/44	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-129010(P2001-129010)  
(22) 出願日 平成13年 4 月26日 (2001. 4. 26)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-131859(P2000-131859)  
(32) 優先日 平成12年 4 月28日 (2000. 4. 28)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001100  
呉羽化学工業株式会社  
東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番11号  
(72) 発明者 佐竹 義克  
福島県いわき市中岡町 1 丁目 1 - 15  
(72) 発明者 浅井 源三  
福島県いわき市山田町西山59- 4  
(74) 代理人 100093528  
弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱発泡性マイクロスフェア及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 強い剪断力が加えられる混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工に適した熱発泡性マイクロスフェアを提供すること。

【解決手段】 重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ熱発泡性マイクロスフェアにおいて、重合体から形成された外殻が、重合性単量体と、該重合性単量体を基準として 1 重量%超過 5 重量%以下の割合の架橋性単量体とを重合してなる重合体から形成されたものであり、かつ、最大発泡倍率が 5 倍以上である熱発泡性マイクロスフェア、及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ熱発泡性マイクロスフェアにおいて、(1) 重合体から形成された外殻が、重合性単量体と、該重合性単量体を基準として 1 重量%超過 5 重量%以下の割合の架橋性単量体とを重合してなる重合体から形成されたものであり、かつ、(2) 最大発泡倍率が 5 倍以上であることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 2】 架橋性単量体が、重合性炭素-炭素二重結合を 2 個有する二官能架橋性単量体である請求項 1 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 3】 二官能架橋性単量体が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルキルジオール、アルキルエーテルジオール、及びアルキルエステルジオールからなる群より選ばれるジオール化合物から誘導された屈曲性連鎖を介して、2 個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の化合物である請求項 2 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 4】 二官能架橋性単量体である当該化合物が、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アルキルジオールジ(メタ)アクリレート、アルキルエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、及びアルキルエステルジオールジ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項 3 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 5】 重合体から形成された外殻が、(a) 重合性単量体として塩化ビニリデン単独もしくは塩化ビニリデンとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物と、架橋性単量体とを重合してなる塩化ビニリデン

(共)重合体、または(b)重合性単量体として(メタ)アクリロニトリル単独もしくは(メタ)アクリロニトリルとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物と、架橋性単量体とを重合してなる(メタ)アクリロニトリル(共)重合体から形成されたものである請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 6】 塩化ビニリデン(共)重合体が、重合性単量体として、(A)塩化ビニリデン 30~100 重量%と、(B)アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0~70 重量%とを用いて得られた(共)重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 7】 塩化ビニリデン(共)重合体が、重合性単量体として、(A1)塩化ビニリデン 40~80 重量%と、(B1)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0~60 重量%と、(B2)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エス

テルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0~60 重量%とを用いて得られた共重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 8】 (メタ)アクリロニトリル(共)重合体が、重合性単量体として、(C)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 30~100 重量%と、(D)塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0~70 重量%とを用いて得られた

(共)重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 9】 (メタ)アクリロニトリル(共)重合体が、重合性単量体として、(C)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 80~100 重量%と、(D)塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0~20 重量%とを用いて得られた

(共)重合体である請求項 8 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 10】 (メタ)アクリロニトリル(共)重合体が、重合性単量体として、(C)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 30 重量%以上 80 重量%未満と、(D)塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 20 重量%超過 70 重量%以下とを用いて得られた共重合体である請求項 8 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 11】 (メタ)アクリロニトリル(共)重合体が、重合性単量体として、(C1)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 51~100 重量%と、(D1)塩化ビニリデン 0~40 重量%と、(D2)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0~48 重量%とを用いて得られた(共)重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 12】 (メタ)アクリロニトリル(共)重合体が、重合性単量体として、(E)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 30~100 重量%と、(F)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0~70 重量%とを用いて得られた(共)重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 13】 (メタ)アクリロニトリル(共)重合体が、重合性単量体として、(E1)アクリロニトリル 1~99 重量%と、(E2)メタクリロニトリル 1~99 重量%

10

20

30

40

50



と、(F) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～70 重量%とを用いて得られた共重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 14】 (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体として、(E1) アクリロニトリル 20～80 重量%と、(E2) メタクリロニトリル 20～80 重量%と、(F) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～20 重量%とを用いて得られた共重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 15】 重合体から形成された外殻の弾性率が、 $10^6 \text{ N/m}^2$  以上かつ  $10^9 \text{ N/m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 16】 発泡剤が、60℃以上の沸点を有する炭化水素系発泡剤を含有するものである請求項 1 ないし 15 のいずれか 1 項に記載の熱発泡性マイクロスフェア。

【請求項 17】 水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、重合性単量体を基準にして 1 重量%超過 5 重量%以下の割合で架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、最大発泡倍率が 5 倍以上の熱発泡性マイクロスフェアを得ることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェアの製造方法。

【請求項 18】 架橋性単量体が、重合性炭素-炭素二重結合を 2 個有する二官能性単量体である請求項 17 記載の製造方法。

【請求項 19】 重合性単量体が、(a) 塩化ビニリデン単独もしくは塩化ビニリデンとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物、及び (b) (メタ) アクリロニトリル単独もしくは (メタ) アクリロニトリルとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物からなる群より選ばれる単量体または単量体混合物である請求項 17 または 18 に記載の製造方法。

【請求項 20】 発泡剤が、60℃以上の沸点を有する炭化水素系発泡剤を含有するものである請求項 17 ないし 19 のいずれか 1 項に記載の熱発泡性マイクロスフェアの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造をもつ熱発泡性マイクロスフェアに関し、さらに詳しくは、加工特性が顕著に改善された熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱発泡性マイクロスフェアは、熱膨張性マイクロカプセルとも呼ばれ、発泡インクでの用途をはじめとして、軽量化を目的とした塗料やプラスチックの充填剤など、種々の分野への用途展開が図られている。熱発泡性マイクロスフェアは、通常、揮発性の液体発泡剤を重合体によりマイクロカプセル化したものである。このような発泡剤は、物理的発泡剤または揮発性膨張剤とも呼ばれている。所望により、加熱時に分解してガスを発生する化学発泡剤が用いられることもある。熱発泡性マイクロスフェアは、一般に、水系媒体中で、少なくとも発泡剤と重合性単量体とを含有する重合性混合物を懸濁重合する方法により製造することができる。重合反応が進むにつれて、生成する重合体により外殻が形成され、その外殻内に発泡剤が包み込まれるようにして封入された構造をもつ熱発泡性マイクロスフェアが得られる。

【0003】 外殻を形成する重合体としては、一般に、ガスバリア性が良好な熱可塑性樹脂が用いられている。外殻を形成する重合体は、加熱すると軟化する。発泡剤としては、重合体の軟化点以下の温度でガス状になるものを選択する。熱発泡性マイクロスフェアを加熱すると、発泡剤が気化して膨脹する力が外殻に働くが、同時に、外殻を形成する重合体の弾性率が急激に減少する。そのため、ある温度を境にして、急激な膨脹が起きる。この温度を発泡温度という。すなわち、熱発泡性マイクロスフェアは、発泡温度に加熱すると、それ自体が膨脹して、独立気泡体 (発泡体粒子) を形成する。

【0004】 熱発泡性マイクロスフェアは、独立気泡体を形成する特性を利用して、意匠性付与剤、機能性付与剤、軽量化剤などとして、広範な分野での用途展開が図られている。また、それぞれの用途分野で高性能化が要求されるようになると、熱発泡性マイクロスフェアに対する要求水準も高くなってきている。熱発泡性マイクロスフェアに対する要求性能のとして、加工特性の改善が挙げられる。

【0005】 例えば、熱可塑性樹脂に熱発泡性マイクロスフェアを配合した組成物を、混練加工、カレンダー加工、押出加工、または射出成形を行い、その過程で熱発泡性マイクロスフェアを発泡させることにより、軽量化や意匠性の施された成形物やシートを得る方法がある。しかし、熱発泡性マイクロスフェアは、発泡時に体積膨脹するにしたがって外殻の重合体層が非常に薄くなるとともに、加工による高温と高剪断力を受けて、外殻を形成する重合体の弾性率が急激に低下して外殻が柔らかくなるため、熱発泡性マイクロスフェアが簡単に破壊されて、所期の目的を達成することが極めて困難であった。

【0006】 また、熱発泡性マイクロスフェアは、外殻を形成する重合体の弾性率の温度依存性が大きいため、加工の適正温度域が非常に狭いという問題があっ

た。さらに、従来の熱発泡性マイクロスフェアは、極性溶剤や可塑剤に対する耐性（耐溶剤性、耐薬品性）に乏しく、例えば、極性有機溶剤と共用される分野での使用が制限されていた。

【0007】特開平11-60868号公報には、可塑剤を含有する塩化ビニル樹脂に熱膨張性マイクロカプセルを配合した発泡押出成形用軟質塩化ビニル系樹脂組成物が開示されている。特開2000-17103号公報には、第1工程として、融点または軟化点が100℃以下の熱可塑性樹脂と、100～200℃で膨張する熱膨張性マイクロカプセルとを含む樹脂組成物を、100℃以下で混練し、第2工程として、得られた樹脂組成物を熱可塑性樹脂に添加して、混練または成形する樹脂組成物の製造方法が開示されている。

【0008】しかし、実際に、熱発泡性マイクロスフェアが、このような発泡押出成形や混練・成形に適用可能であるためには、発泡温度が高く耐熱性に優れた外殻を有することに加えて、外殻を形成する重合体の弾性率の温度依存性が小さく、加工の適正温度域が大きいこと、極性溶剤や可塑剤などに対する耐性に優れることなどが求められる。

【0009】従来、耐熱性の高い熱発泡性マイクロスフェアを製造する方法として、ビニル系単量体からなる重合性単量体に架橋性単量体を加えて重合することにより、外殻の重合体層を形成する方法が提案されている（特公昭42-26524号公報、特公平5-15499号公報、特許第2894990号公報、特開平5-285376号公報）。架橋性単量体を用いることにより、外殻を形成する重合体に架橋構造を導入し、それによって、熱発泡性マイクロスフェアの耐熱性や溶融流動性を改善することができる。

【0010】しかし、外殻を形成する重合体の架橋度が大きくなると、熱発泡性マイクロスフェアの熱膨張性が損なわれるため、これらの先行技術文献の各実施例では、架橋剤を重合性単量体の1重量%以下、好ましくは0.2～0.6重量%の極めて小さな割合で用いられているだけである。ところが、架橋剤の使用割合が小さいと、加工特性が十分に改善された熱発泡性マイクロスフェアを得ることができない。また、従来の架橋重合体から形成された外殻は、弾性率の温度依存性が大きいため、加工の適正温度域が非常に狭く、加工特性に劣るものであった。さらに、従来の架橋重合体から形成された外殻は、極性溶剤や可塑剤に対する耐性が不充分であった。さらに加えて、従来の架橋重合体から形成された外殻は、実際には、特定の組成の重合体に限定されるため、使用する熱可塑性樹脂との相溶性に優れる熱発泡性マイクロスフェアの設計が困難であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、強い剪断力が加えられる混練加工、カレンダー加工、押出加

工、射出成形などの加工に適した熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法を提供することにある。

【0012】特に、本発明の目的は、重合体から形成された外殻の弾性率の温度依存性が小さく、加工の適正温度域の広い熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、極性溶剤や可塑剤などに対して、耐性（耐薬品性、耐溶剤性）と発泡特性の保持能力の高い熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法を提供することにある。

【0014】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、熱発泡性マイクロスフェアの外殻を、重合性単量体と、該重合性単量体を基準として1重量%超過5重量%以下の割合の架橋性単量体とを重合して得られる重合体で形成することにより、驚くべきことに、熱膨張性を損なうことなく、加工特性が顕著に改良された熱発泡性マイクロスフェアの得られることを見いだした。架橋性単量体としては、二官能の架橋性単量体が好ましく、屈曲性連鎖を介して2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の化合物が特に好ましい。本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ熱発泡性マイクロスフェアにおいて、(1)重合体から形成された外殻が、重合性単量体と、該重合性単量体を基準として1重量%超過5重量%以下の割合の架橋性単量体とを重合してなる重合体から形成されたものであり、かつ、(2)最大発泡倍率が5倍以上であることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェアが提供される。

【0016】さらに、本発明によれば、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、重合性単量体を基準にして1重量%超過5重量%以下の割合で架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、最大発泡倍率が5倍以上の熱発泡性マイクロスフェアを得ることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェアの製造方法が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】1. 熱発泡性マイクロスフェアの製造方法

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造をもつ熱発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、重合性単量体を基準にして1重量%超過5重量%以

下の割合で架橋剤を含有する重合性混合物を懸濁重合することにより得ることができる。重合性単量体の種類、架橋剤の種類と使用割合などを調整することにより、最大発泡倍率が5倍以上、好ましくは10倍以上の熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。本発明において、最大発泡倍率とは、熱発泡性マイクロスフェアの最大発泡倍率が得られる発泡温度での発泡倍率を意味する。最大発泡倍率の測定方法は、後述する。

#### 【0018】(1) 発泡剤

本発明で使用する発泡剤は、通常、外殻を形成する重合体の軟化点以下の温度でガス状になる物質である。このような発泡剤としては、沸点が通常150℃以下、好ましくは130℃以下、より好ましくは120℃以下、特に好ましくは110℃以下の低沸点有機溶剤が好適である。

【0019】発泡剤の具体例を沸点とともに挙げると、エタン(−89℃)、エチレン(−102.4℃)、プロパン(−42.1℃)、プロペン(−47.7℃)、*n*-ブタン(−0.5℃)、イソブタン(−12℃)、ブテン(−6.47℃)、イソブテン(−6.6℃)、*n*-ペンタン(36℃)、イソペンタン(27.85℃)、ネオペンタン(9.5℃)、2, 2, 4-トリメチルペンタン(99.25℃)、*n*-ヘキサン(69℃)、イソヘキサン(60.3℃)、石油エーテル(27~67℃)、ヘプタン(98.4℃)などの炭化水素；CCl<sub>4</sub>、F(23.8℃)などのクロロフルオロカーボン；テトラメチルシラン(26.6℃)などのテトラアルキルシラン；などがある。これらの発泡剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0020】特に、加工時の高温と高剪断条件下で、簡単に破壊されない熱発泡性マイクロスフェアを望む場合には、例えば、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタンなどの沸点が60℃以上の炭化水素系発泡剤を用いて発泡させることが好ましい。これらの中でも、ヘプタンや2, 2, 4-トリメチルペンタンのような沸点が70℃以上の炭化水素系発泡剤を用いることが特に好ましい。これらの発泡剤の沸点の範囲は、好ましくは60~130℃、より好ましくは60~120℃、特に好ましくは70~110℃である。

【0021】60℃以上の沸点を有する炭化水素系発泡剤は、それぞれ単独で使用してもよいが、沸点が60℃未満の炭化水素系発泡剤と組み合わせ使用すると、より高い発泡倍率を得ることができる。すなわち、同じ量の発泡剤を用いたとき、60℃未満の低沸点炭化水素系発泡剤は、モル数が多くなるため発泡倍率の増大に寄与し、60℃以上の沸点を有する炭化水素系発泡剤は、耐熱性やより高温での発泡特性に寄与する。60℃以上の沸点を有する炭化水素系発泡剤の使用割合は、発泡体全

重量基準で、好ましくは10重量%以上100重量%以下、より好ましくは15重量%以上95重量%以下、特に好ましくは20重量%以上90重量%以下である。

#### 【0022】(2) 重合性単量体及び重合体

重合性単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ジシクロペンテニルアクリレート等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、イソボルニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、酢酸ビニル、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロプレン、ネオプレン、ブタジエンなどのビニル系単量体が挙げられる。これらの重合性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0023】熱発泡性マイクロスフェアは、外殻を形成する重合体が熱可塑性で、ガスバリア性を有するものが好ましい。これらの観点から、外殻を形成する重合体として、塩化ビニリデン(共)重合体及び(メタ)アクリロニトリル(共)重合体が好ましい。

【0024】塩化ビニリデン(共)重合体としては、重合性単量体として、塩化ビニリデン単独、あるいは塩化ビニリデンとこれと共重合可能なビニル系単量体との混合物を用いて得られる(共)重合体を挙げることができる。塩化ビニリデンと共重合可能な単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0025】このような塩化ビニリデン(共)重合体としては、重合性単量体として、(A)塩化ビニリデン30~100重量%と、(B)アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0~70重量%とを用いて得られた(共)重合体が好ましい。塩化ビニリデンの共重合割合が30重量%未満であると、外殻のガスバリア性が低下しすぎるので好ましくない。

【0026】また、塩化ビニリデン(共)重合体としては、重合性単量体として、(A1)塩化ビニリデン40~80重量%と、(B1)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0~60重量%と、(B2)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0~60重量%とを用いて得られた共重合体が好ましい。このような共重合体とすることにより、発泡温度の設計が容易であり、また、高発泡倍率を達成しやすい。

【0027】耐溶剤性や高温での発泡性を望む場合には、(メタ)アクリロニトリル(共)重合体により外殻を形成することが好ましい。(メタ)アクリロニトリル

(共)重合体としては、重合性単量体として、(メタ)アクリロニトリル単独、あるいは(メタ)アクリロニトリルとそれと共重合可能なビニル系単量体とを用いて得られる(共)重合体を挙げることができる。(メタ)アクリロニトリルと共重合可能なビニル系単量体としては、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0028】このような(メタ)アクリロニトリル

(共)重合体としては、重合性単量体として、(C)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体30～100重量%と、(D)塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～70重量%とを用いて得られた(共)重合体が好ましい。(メタ)アクリロニトリルの共重合割合が30重量%未満では、耐溶性や耐熱性が不十分となる。

【0029】(メタ)アクリロニトリル(共)重合体は、(メタ)アクリロニトリルの使用割合が大きく、発泡温度が高い(共)重合体と、(メタ)アクリロニトリルの使用割合が小さく、発泡温度が低い(共)重合体に分けることができる。(メタ)アクリロニトリルの使用割合が大きい(共)重合体としては、重合性単量体として、(C)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体80～100重量%と、(D)塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～20重量%とを用いて得られた(共)重合体が挙げられる。一方、(メタ)アクリロニトリルの使用割合が小さい(共)重合体としては、重合性単量体として、(C)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体30重量%以上80重量%未満と、(D)塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体20重量%超過70重量%以下とを用いて得られた共重合体が挙げられる。

【0030】また、(メタ)アクリロニトリル(共)重合体は、重合性単量体として、(C1)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体51～100重量%と、(D1)塩化ビニリデン0～40重量%と、(D2)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～48重量%とを用いて得られた(共)重合体が好ましい。

【0031】外殻の重合体として、塩化ビニリデンを含まない(共)重合体が望まれる場合には、重合性単量体として、(E)アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体30～

100重量%と、(F)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～70重量%とを用いて得られた(メタ)アクリロニトリル(共)重合体が好ましい。また、重合性単量体として、(E1)アクリロニトリル1～99重量%と、(E2)メタクリロニトリル1～99重量%と、(F)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～70重量%とを用いて得られた共重合体が好ましい。

【0032】さらに、加工性、発泡性、ガスバリア性、耐溶剤性などが特に優れた熱発泡性マイクロスフェアを得るには、外殻の(メタ)アクリロニトリル(共)重合体が、重合性単量体として、(E1)アクリロニトリル20～80重量%と、(E2)メタクリロニトリル20～80重量%と、(F)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～20重量%とを用いて得られた共重合体であることが好ましい。

【0033】(3)架橋性単量体

本発明では、前記の如き重合性単量体と共に、加工特性、発泡特性、耐熱性、耐溶剤性(耐薬品性)などを改良するために、架橋性単量体を使用する。架橋性単量体としては、通常、2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する多官能性化合物が用いられる。重合性炭素-炭素二重結合としては、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、アリル基などが挙げられる。2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合は、それぞれ同一または相異なっているもよい。

【0034】具体的に、架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；1, 4-ブタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族両末端アルコール由来の(メタ)アクリレート；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；など二官能の架橋性単量体が挙げられる。また、架橋性単量体として、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマールなどの三官能以上の多官能架橋性単量体が挙げられる。

【0035】架橋性単量体の中でも、発泡性と加工特性とのバランスを取りやすい点で、重合性炭素-炭素二重結合を2個有する二官能架橋性単量体が好ましい。三官能以上の多官能架橋性単量体の場合、使用割合が増大すると、外殻を形成する重合体が熱可塑性樹脂としての特性を喪失し、加熱しても発泡が起こらなくなる場合がある。

【0036】二官能架橋性単量体としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルキルジ

オール、アルキルエーテルジオール、及びアルキルエステルジオールからなる群より選ばれるジオール化合物から誘導された屈曲性連鎖を介して、直接的または間接的に、2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の化合物であることが好ましい。

【0037】架橋性単量体として、このような屈曲性連鎖を有する二官能架橋性単量体を1重量%を超え5重量%以下の割合で用いると、発泡倍率を高度に保持しながら、外殻の重合体の弾性率の温度依存性を小さくすることができ、かつ、混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工工程で、剪断力を受けても、外殻の破壊や内包ガスの散逸が起り難い熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

【0038】屈曲性連鎖を有する二官能架橋性単量体を特定の割合で使用すると、外殻重合体層に良好なヒズミ硬化性的物性を付与することができると推定される。ヒズミ硬化性とは、変形量が大きくなるに従って、更に変形を加えるために、より大きな変形応力が必要となるような特性である。すなわち、発泡が開始し進行するに従って、外殻重合体層が引き伸ばされる。そのとき、薄くなった重合体層の部分のみが更に変形応力によって引き伸ばされるのではなく、まだ変形が小さく、変形応力が小さくてすむ重合体層の厚い部分が優先的に引き伸ばされる。それによって、外殻重合体層の架橋度が高くて、高発泡倍率が得られる。また、外殻重合体層の厚さが均一なので、温度や剪断力、溶剤に対する抵抗力が大きくなる。これに対して、重合性炭素-炭素二重結合を連結する部位が剛直な構造であったり、架橋性単量体の使用量が多すぎたりすると、ヒズミ硬化性が大きくなりすぎて、発泡倍率が大幅に低下するか、ひどい場合には、全く発泡しなくなる。

【0039】前記の屈曲性連鎖を介して2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の二官能架橋性単量体としては、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アルキルジオールジ(メタ)アクリレート、アルキルエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、アルキルエステルジオールジ(メタ)アクリレート、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0040】より具体的に二官能架橋性単量体としては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート〔エチレンオキシド単位(−CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O−)が通常2〜15個〕；ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート〔プロピレンオキシド単位(−CH(CH<sub>3</sub>)O−)C

H<sub>2</sub>O−〕または〔−CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O−〕が通常2〜20個〕；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキルジオールジ(メタ)アクリレート〔屈折性連鎖が脂肪族炭素からなり、連結部の炭素原子数が通常2〜20個〕；3-オキサー-1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレートのようなアルキルエーテルジオールジ(メタ)アクリレート〔屈曲性連鎖が脂肪族炭素とエーテル結合とから構成されている。エーテル結合が1個の場合(−R<sub>1</sub>−O−R<sub>2</sub>−)は、通常、各脂肪族炭素は同じではない(R<sub>1</sub>≠R<sub>2</sub>)。〕；ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートのようなアルキルエステルジオールジ(メタ)アクリレート〔屈曲性連鎖が脂肪族炭素とエステル結合とから構成されている。(−R<sub>1</sub>−COO−R<sub>2</sub>−)〕；などが挙げられる。

【0041】架橋性単量体の使用割合の下限は、重合性単量体を基準として(重合性単量体=100重量%)、1重量%超過であり、好ましくは1.1重量%、より好ましくは1.2重量%、特に好ましくは1.3重量%である。架橋性単量体の使用割合の上限は、5重量%、好ましくは4重量%、より好ましくは3重量%である。特に、前記の屈曲性連鎖を介して2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の二官能共重合性単量体を使用するときは、多くの場合、架橋性単量体の使用割合が1.4〜4重量%、さらには、1.5〜3重量%の範囲で良好な結果を容易に得ることができる。

【0042】架橋性単量体の使用割合が1重量%以下であると、従来の熱発泡性マイクロスフェアと同様の加工特性しか得ることができない。一方、架橋剤の使用割合が過大であると、外殻重合体が熱可塑性を喪失して、発泡が困難になる。

【0043】(4)重合開始剤

重合開始剤としては、特に限定されず、この分野で一般に使用されているものを使用することができるが、重合性単量体に可溶性である油溶性重合開始剤が好ましい。より具体的に、重合開始剤として、例えば、過酸化ジアシル、過酸化ジアルキル、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、及びアゾ化合物が挙げられる。重

10

20

30

40

50

合開始剤は、通常、単量体混合物中に含有させるが、早期重合を抑制する必要がある場合には、造粒工程中または造粒工程後に、その一部または全部を水系分散媒体中に添加して、重合性混合物の液滴中に移行させてもよい。重合開始剤は、水系分散媒体基準で、通常、0.0001～3重量%の割合で使用される。

#### 【0044】(5) 水系分散媒体

懸濁重合は、通常、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で行われる。分散安定剤としては、例えば、シリカ、水酸化マグネシウムなどの無機微粒子を挙げることができる。この他に補助安定剤、例えば、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、各種乳化剤等を使用することができる。分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用される。

【0045】分散安定剤を含有する水系分散媒体は、通常、分散安定剤や補助安定剤を脱イオン水に配合して調製する。重合時の水相のpHは、使用する分散安定剤や補助安定剤の種類によって適宜決められる。例えば、分散安定剤としてコロイダルシリカなどのシリカを使用する場合は、酸性環境下で重合が行われる。水系分散媒体を酸性にするには、必要に応じて酸を加えて、系のpHを6以下、好ましくはpH3～4程度に調整する。水酸化マグネシウムやリン酸カルシウムなどの酸性環境下で水系分散媒体に溶解する分散安定剤の場合には、アルカリ性環境下で重合させる。

【0046】分散安定剤の好ましい組み合わせの一つとして、コロイダルシリカと縮合生成物との組み合わせがある。縮合生成物としては、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合生成物が好ましく、特にジエタノールアミンとアジピン酸との縮合物や、ジエタノールアミンとイタコン酸との縮合生成物が好ましい。縮合生成物の酸価は、60以上95未満であることが好ましく、65～90であることがより好ましい。さらに、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を添加すると、より均一な粒子形状を有する熱発泡性マイクロスフェアが得られやすくなる。無機塩としては、通常、食塩が好適に用いられる。

【0047】コロイダルシリカの使用量は、その粒子径によっても変わるが、通常、重合性単量体100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～15重量部の割合である。縮合生成物は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.05～2重量部の割合で使用される。無機塩は、重合性単量体100重量部に対して、0～100重量部の割合で使用される。

【0048】分散安定剤の他の好ましい組み合わせとしては、コロイダルシリカと水溶性窒素含有化合物との組み合わせが挙げられる。これらの中でも、コロイダルシリカとポリビニルピロリドンとの組み合わせが好適に用

いられる。さらに、他の好ましい組み合わせとしては、水酸化マグネシウム及び／またはリン酸カルシウムと乳化剤との組み合わせがある。

【0049】分散安定剤として、水溶性多価金属塩化合物（例えば、塩化マグネシウム）と水酸化アルカリ金属（例えば、水酸化ナトリウム）との水相中での反応により得られる難水溶性金属水酸化物（例えば、水酸化マグネシウム）のコロイドを用いることができる。また、リン酸カルシウムとしては、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムとの水相中での反応生成物を使用することができる。

【0050】乳化剤は、一般に使用しないが、所望により陰イオン性界面活性剤、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩やポリオキシエチレンアルキル（アシル）エーテルのリン酸エステル等を用いてもよい。

【0051】重合助剤として、水系分散媒体中に、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を存在させることができる。これらの化合物の存在下に懸濁重合を行うと、重合時に、重合粒子同士の凝集が起こらず、重合物が重合缶壁に付着することがなく、重合による発熱を効率的に除去しながら安定して熱発泡性マイクロスフェアを製造することができる。

【0052】亜硝酸アルカリ金属塩の中では、亜硝酸ナトリウム及び亜硝酸カリウムが入手の容易性や価格の点で好ましい。アスコルビン酸類としては、アスコルビン酸、アスコルビン酸の金属塩、アスコルビン酸のエステルなどが挙げられるが、これらの中でも水可溶性のものが好適に用いられる。ここで、水可溶性アスコルビン酸類とは、23℃の水に対する溶解性が1g/100cm<sup>3</sup>以上であるものを意味し、アスコルビン酸とそのアルカリ金属塩が好ましい。これらの中でも、L-アスコルビン酸（ビタミンC）、アスコルビン酸ナトリウム、及びアスコルビン酸カリウムが、入手の容易性や価格、作用効果の点で、特に好適に用いられる。これらの化合物は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.001～1重量部、好ましくは0.01～0.1重量部の割合で使用される。

#### 【0053】(6) 懸濁重合

水系分散媒体に各成分を添加する順序は、任意であるが、通常は、水と分散安定剤、必要に応じて安定助剤や重合助剤などを加えて、分散安定剤を含有する水系分散媒体を調製する。一方、発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体は、別々に水系分散媒体に加えて、水系分散媒体中で一体化して重合性混合物（油性混合物）を形成してもよいが、通常は、予めこれらを混合してから、水系分散媒体中に添加する。重合開始剤は、予め重合性単量体に添加して使用することができるが、早期の重合を避ける必要がある場合には、例えば、重合性混合物を水



系分散媒体中に添加し、攪拌しながら重合開始剤を加え、水系分散媒体中で一体化してもよい。重合性混合物と水系分散媒体との混合を別の容器で行って、高剪断力を有する攪拌機や分散機で攪拌混合した後、重合缶に仕込んでよい。

【0054】重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合することにより、水系分散媒体中で重合性混合物の液滴を造粒する。液滴の平均粒径は、目的とする熱発泡性マイクロスフェアの平均粒径とほぼ一致させることが好ましいが、通常、 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。粒径分布が極めてシャープな熱発泡性マイクロスフェアを得るには、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行う方法を採用することが好ましい。

【0055】より具体的には、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、①水系分散媒体及び重合性混合物をそれぞれ別の流れとして、一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する方法、及び②水系分散媒体及び重合性混合物を分散槽内に注入し、該分散槽内で両者を攪拌して一次分散させた後、得られた一次分散液を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する方法がある。

【0056】前記①の方法では、例えば、図2示すように、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体1及び重合性混合物2をそれぞれ別の流れとして、一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する。具体的には、水系分散媒体1を貯槽3内に、重合性混合物2を貯槽4内に、それぞれ保持しておく。水系分散媒体1をポンプ5を用いてライン6から、重合性混合物2をポンプ7を用いてライン8から、それぞれ別の流れとして、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機9内に供給する。水系分散媒体1と重合性混合物2の供給比率は、通常、 $1:1 \sim 6:1$ の範囲内であり、より好ましくは $2:1 \sim 4:1$ の範囲内である。該攪拌分散機9中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液をライン10を経て重合槽11内に注入し、該重合槽11内で懸濁重合を行う。

【0057】前記②の方法では、図3に示すように、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体1及び重合性混合物2を分散槽12内に注入し、該分散槽12内で両者を攪拌して一次分散させる。分散槽12内には、通常、一般的な攪拌翼が備えられている。水系分散媒体1と重合性混合物2の比率は、通常、 $1:1 \sim 6:1$ の範囲内であり、より好ましくは $2:1 \sim 4:1$ の範囲内である。分散槽内で攪拌により得られた一次分散液

は、ポンプ13を用いてライン14を経て、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機9内に供給する。該攪拌分散機9中で一次分散液をさらに攪拌して分散させた後、得られた分散液をライン15を経て重合槽11内に注入し、該重合槽11内で懸濁重合を行う。上記②の方法によれば、粒径分布がシャープな熱発泡性マイクロスフェアを安定して得ることができる。

【0058】このような方法を採用することにより、平均粒径が $3 \sim 100 \mu\text{m}$ で、粒径分布の変動係数が、好ましくは $1.50\%$ 以下、より好ましくは $1.30\%$ 以下、特に好ましくは $1.10\%$ 以下のシャープな粒径分布を有する熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。粒径分布がシャープな熱発泡性マイクロスフェアは、発泡がシャープであり、均一な発泡体や発泡成形品を与えることができる。

【0059】本発明では、図4に示すような回分式高速回転高剪断分散機を用いることができる。回分式高速回転高剪断分散機を用いる方法では、水系分散媒体1及び重合性混合物2を回分式高速回転高剪断分散機16内に投入し、攪拌分散させることにより、重合性混合物の微小な液滴を造粒し、次いで、分散液をポンプ17を用いてライン18を経由して、重合槽11内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行う。

【0060】懸濁重合は、通常、反応槽内を脱気するか、もしくは不活性ガスで置換して、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度に昇温して行う。懸濁重合後、水相は、例えば、濾過、遠心分離、沈降によって除去される。熱発泡性マイクロスフェアは、濾過・洗浄した後、ウェットケーキの状態での回収される。必要に応じて、熱発泡性マイクロスフェアは、発泡剤がガス化しない程度の比較的低温で乾燥される。熱発泡性マイクロスフェアは、所望により、各種化合物で表面処理を行うことができ、また、無機微粉末を付着させることもできる。さらに、無機微粉末以外の各種材料で表面をコーティングすることもできる。

## 【0061】2. 熱発泡性マイクロスフェア

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を有しており、外殻重合体は、重合性単量体（通常、ビニル系単量体）の重合より形成されるが、本発明では、重合性単量体と、重合性単量体基準で、 $1\text{重量}\% \sim 5\text{重量}\%$ 以下の架橋性単量体とを重合することにより形成される。

【0062】本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、その外殻重合体が、重合性単量体に加えて、比較的少量の架橋性単量体、好ましくは二官能架橋性単量体を用いて形成されているため、外殻重合体の弾性率の温度依存性が小さい。したがって、例えば、本発明の熱発泡性マイクロスフェアを熱可塑性樹脂に配合した樹脂組成物を、混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工を行うと、外殻の破壊や内包ガスの散逸が起こ

りにくい。

【0063】また、本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、外殻重合体の弾性率の温度依存性が小さいため、均一に発泡するための加工適性温度範囲を広く取ることができる。この点で、図1を参照されたい。図1は、外殻重合体の弾性率と測定温度との関係を示すグラフである。従来の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体 (a) は、温度が上昇すると弾性率が急激に低下するため、適切な発泡 (均一発泡) をする弾性率領域の温度範囲 (a2-a1) が狭い。これに対して、本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体 (b) は、適切な発泡をする弾性率領域の温度範囲 (b2-b1) が広い

ため、均一に発泡するための加工適性温度範囲を広く取ることができる。

【0064】本発明の熱発泡性マイクロスフェアの平均粒径は、特に限定されないが、通常3~100 μm、好ましくは5~50 μmの範囲内である。この平均粒径が小さすぎると、発泡性が不十分となる。平均粒径が大きすぎると、美しい外観が要求される分野では、表面が粗になるため好ましくなく、また、剪断力に対する抵抗\*20

$$C_v = \left[ \sqrt{\frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left( \frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right)^2} - \mu^2 \right] / \mu \times 100 \quad (1)$$

【0068】

※ ※ 【数2】

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left( \frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right) \quad (2)$$

【0069】(式中、μ=平均値、x<sub>j</sub>=粒子径、q<sub>j</sub>=頻度分布)

【0070】本発明の熱発泡性マイクロスフェアにおける発泡剤の含有量は、全重量基準で、通常5~50重量%、好ましくは7~35重量%である。発泡剤の含有量が少なすぎると、発泡倍率が不十分となり、大きすぎると、外殻の厚みが薄くなって、加工時に加熱下での剪断力を受けて早期発泡や外殻の破裂を起こしやすくなる。発泡剤としては、低沸点有機溶剤、加熱により分解してガスを発生する化合物などがあり、これらの中でも、低沸点有機溶剤が好ましい。発泡剤は、外殻を形成する重合体の軟化点以下の温度でガス状になるものから選択される。

【0071】本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻は、通常、ガスバリア性と耐熱性に優れた重合体から形成される。具体的には、前記した通り、アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレンなどの種々の重合性単量体を用いて形成することができる。これらの中でも、塩化ビニリデン(共)重合体及び(メタ)アクリロニトリル(共)重合体は、ガスバリア性、耐溶剤性、耐熱性、発泡性などを高度にバランスさせる上で好ましい。本発明によれば、使用する重合性単量体の組み合わせや組成比の制御と、発泡剤の種類の選択により、様々な発泡挙動を示す

\* 性も不十分となる。

【0065】本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、その粒径分布の変動係数は特に制限されないが、特にシャープな発泡が要求される用途では、該変動係数が1.50%以下であることが好ましい。粒径分布の変動係数は、より好ましくは1.30%以下、特に好ましくは1.10%以下である。この変動係数が大きすぎると、大粒子径と小粒子径の熱発泡性マイクロスフェアが混在することになる。小粒子径よりも大粒子径の方が発泡開始温度が低くなる傾向を示すため、早期発泡を防ぎ、均一な発泡を得るには、熱発泡性マイクロスフェアの変動係数を小さくすることが望ましい。粒径分布の変動係数が極めて小さな熱発泡性マイクロスフェアを得る方法としては、前述の①及び②の方法が挙げられる。

【0066】本発明において、粒径分布の変動係数とは、下記の式(1)及び(2)に基づいて算出される値である。

【0067】

【数1】

熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

【0072】本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、特に加工特性に優れており、かつ、発泡特性(熱膨張性)と加工特性とのバランスが良好である。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、架橋剤を1重量%を越える割合で用いているにもかかわらず、熱膨張性が喪失しておらず、最大発泡倍率が5倍以上である。最大発泡倍率は、好ましくは10倍以上、より好ましくは20倍以上であり、多くの場合、30~60倍程度の最大発泡倍率を達成することが可能である。

【0073】本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、重合体から形成された外殻の弾性率の温度依存性が小さい。また、本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、加工の適正温度域が広い。さらに、本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、極性溶剤や可塑剤などに対して、耐性(耐薬品性、耐溶剤性)と発泡特性の保持能力が高い。本発明の熱発泡性マイクロスフェアが有するこれらの特性は、実施例に具体的に示されている。

【0074】本発明の熱発泡性マイクロスフェアの特性の具体例として、発泡の温度依存性の小さいことが挙げられる。例えば、本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体が前述の如き塩化ビニリデン(共)重合体である場合、最大発泡倍率R<sub>1</sub>に対するそのときの温度から10℃高い温度での発泡倍率R<sub>2</sub>の比(R<sub>2</sub>/R



1.) は、通常 0.8~0.4、好ましくは 0.9~0.5、より好ましくは 1~0.5 である。

【0075】本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体が前述の如き(メタ)アクリロニトリル共重合体〔(メタ)アクリロニトリルの共重合割合=30重量%以上80重量%未満〕である場合、最大発泡倍率 $R_1$ に対するそのときの温度から5℃高い温度での発泡倍率 $R_2$ の比( $R_2/R_1$ )は、通常1~0.8、好ましくは1~0.85、より好ましくは1~0.9である。

【0076】本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体が(メタ)アクリロニトリル(共)重合体〔(メタ)アクリロニトリルの割合=80~100重量%〕である場合、架橋性単量体として、特に、前記の屈曲性連鎖を有する二官能架橋性単量体を1重量%超過5重量%以下の割合で使用するにより、発泡性を高度に維持しつつ、外殻重合体の弾性率の温度依存性が小さく、加工性及耐薬品性に優れた熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

【0077】本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、190℃以上における外殻重合体の弾性率が $10^6$  N/m<sup>2</sup>以上かつ $10^9$  N/m<sup>2</sup>以下のものと、高温かつ高剪断化での耐性に優れる。外殻重合体の弾性率は、より好ましくは $5.0 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup>以上かつ $10^9$  N/m<sup>2</sup>以下、特に好ましくは $10^7$  N/m<sup>2</sup>以上かつ $10^8$  N/m<sup>2</sup>以下である。

### 【0078】3. 用途

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、加熱発泡(熱膨脹)させて、あるいは未発泡のまま、各種分野に使用される。熱発泡性マイクロスフェアは、例えば、その膨脹性を利用して、自動車等の塗料の充填剤、壁紙、発泡インク(T-シャツ等のレリーフ模様付け)の発泡剤、収縮防止剤などに使用される。熱発泡性マイクロスフェアは、発泡による体積増加を利用して、プラスチック、塗料、各種資材などの軽量化や多孔質化、各種機能性付与(例えば、スリップ性、断熱性、クッション性、遮音性等)の目的で使用される。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、表面性及平滑性が要求される塗料、壁紙、インク分野に好適に用いることができる。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、加工特性に優れているので、混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工工程を必要とする用途分野に好適に適用することができる。

### 【0079】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物性及び特性の測定方法は、次の通りである。

#### (1) 発泡倍率及び最大発泡倍率

熱発泡性マイクロスフェア0.7gを、ギア式オープン中に入れ、所定温度(発泡温度)で2分間加熱して発泡させる。得られた発泡体をメスシリンダーに入れて体

積を測定し、未発泡時の体積で割って発泡倍率とする。この際、発泡倍率を100℃から5℃刻みで昇温して測定し、最大の発泡倍率が得られた時の発泡温度での当該発泡倍率を最大発泡倍率と定義する。

#### 【0080】(2) 平均粒径

島津製作所製の粒径分布測定器SALD-3000Jを用いて、重量基準でのメディアン径を測定し、平均粒径とした。

#### (3) 弾性率

熱発泡性マイクロスフェアを発泡させ、内包された発泡剤をできるだけ抜いた後、熱プレス機で熱プレスシートを調製し、1cm×1.5cm×0.25cmの試験片に切り出した。この試験片を東洋精機製作所のレオグラフ・ソリッドを用いて、窒素雰囲気下、周波数10ヘルツ、3℃/分の昇温速度で加熱して、弾性率を測定した。

#### 【0081】(4) バインダー系での発泡倍率

エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA;エチレン/酢酸ビニル=30/70重量%)を含有するEVA系エマルジョン(濃度55重量%)に、EVA5重量部に対して、熱発泡性マイクロスフェア1重量部を加えて塗布液を調製する。この塗布液を両面アート紙に200μmのギャップを有するコーターで塗布、乾燥し、次いで、所定温度のオープンに入れて2分間加熱する。発泡前後の厚み比でもって、発泡倍率とする。

#### (5) 耐薬品性

ガラス製試験管に、可塑剤としてフタル酸ジイソノリル2重量部と熱発泡性マイクロスフェア1重量部を加えて可塑剤液を調製する。この可塑剤液を、オイルバスを用いて140℃で加熱し、経時による発泡の有無と可塑剤液の増粘の程度を観察する。

#### 【0082】(6) 可塑化PVCシートでの発泡倍率

ポリ塩化ビニル樹脂(呉羽化学工業製S903)50重量部とジオクチルフタレート(DOP)50重量部に対して、熱発泡性マイクロスフェア3重量部を加えて、コンパウンドを調製する。コンパウンドを120℃で2分間ロール練りして、1mm厚さのシートを作成する。このシートを3×4cm角の大きさに裁断して試料とし、この試料を200℃のオープン中で、5分間及び10分間、それぞれ発泡させる。発泡前後の比重を測定して、発泡倍率(%)を算出する。

#### (7) TMA (Thermo Mechanical Analysis)

パーキンエルマー社製のTMA-7型を用いてTMA測定を行った。サンプル約0.25mgを使用した。昇温速度は、5℃/分及び20℃/分とした。

【0083】[比較例1] 固形分20%のコロイダルシリカ80.5g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物50%水溶液3.0g、塩化ナトリウム164.1g、重クロム酸カリ2.5%水溶液2.2g、塩酸0.1g、及び脱イオン水からなる合計470gの水系分散

媒体を調製した。

【0084】一方、アクリロニトリル141.7g、メタクリロニトリル67.1g、メタクリル酸メチル11.2g、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.67g、n-ペンタン26.1g、石油エーテル14.9g、及びアゾビスイソブチロニトリル1.1gからなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量%＝アクリロニトリル／メタクリロニトリル／メタクリル酸メチル＝64.4／30.5／5.1；架橋性単量体使用量＝単量体成分の0.3重量%）。

【0085】この重合性混合物と水系分散媒体とを、図4に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して重合性混合物の微小な液滴を造粒した。この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶（1.5L）に仕込み、温水バスを用いて60℃で20時間反応させた。得られた反応生成物を遠心分離機を用いる濾過と水洗に繰り返し付してケーキ状物とし、これを一昼夜乾燥して、平均粒径が約25μm、粒径分布の変動係数が1.7%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-A）を得た。MS-Aの170℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約50倍であった。結果\*

\*を表1に示す。この比較例1は、特公平5-15499号公報の実施例2に準じたものである。

【0086】〔実施例1〕三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.67gに代えて、二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメタクリレート3.5g（架橋性単量体使用量＝単量体成分の1.6重量%）を用いたこと以外は、比較例1と同様にして、平均粒径が約26μm、粒径分布の変動係数が1.7%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-1）を得た。MS-1の170℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約50倍であった。結果を表1に示す。

【0087】〔比較例2〕三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパンの使用量0.67gを3.5gにしたこと以外は比較例1と同様にして、平均粒径が約26μmの熱発泡性マイクロスフェア（MS-B）を得た。MS-Bは、その外殻層を形成する樹脂成分が熱可塑性樹脂としての特性を大幅に失ったため、140℃以上のどの温度域でもほとんど発泡しなかった。結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

	比較例 1	実施例 1	比較例 2
<b>単量体 (wt.%)</b>			
アクリロニトリル	64.4	64.4	64.4
メタクリロニトリル	30.5	30.5	30.5
メタクリル酸メチル	5.1	5.1	5.1
架橋性単量体			
(1)トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	0.3	-	1.6
(2)ジエチレングリコールジメタクリレート	-	1.6	-
<b>マイクロスフェア</b>			
平均粒径 (μm)	25	26	26
最大発泡倍率 (倍)	50	50	発泡せず
<b>EVAエマルジョン中での発泡挙動 (*1)</b>			
発泡温度 170℃	5.5	5.5	-
発泡温度 190℃	3.7	4.3	-
<b>外殻重合体の弾性率 (N/m<sup>2</sup>)</b>			
測定温度 140℃	35 × 10 <sup>6</sup>	50 × 10 <sup>6</sup>	-
測定温度 190℃	9.0 × 10 <sup>6</sup>	14.5 × 10 <sup>6</sup>	-
<b>耐薬品性</b>			
可塑剤液 (*2) を 140℃ に加熱	6分後に一部発泡して増粘	7分経過後も発泡せず	-

ョン塗布層の発泡前後の厚み比。

(\*2)可塑剤液＝フタル酸ジイソノニル２部／熱発泡性マイクロスフェアー１部

【００９０】（考察）実施例１のＭＳ－１は、架橋性単量体の使用量が単量体成分の１重量％を超過しているにもかかわらず、最大発泡倍率（発泡温度１７０℃）が５０倍と良好である。これに対して、三官能架橋性単量体を単量体成分の１．６重量％の割合で用いたＭＳ－Ｂ（比較例２）は、外殻層を形成する重合体が高度に架橋して、熱発泡性を実質的に喪失している。

【００９１】ＥＶＡ系エマルジョン中での発泡挙動では、実施例１のＭＳ－１は、架橋性単量体の使用量を比較例１のＭＳ－Ａに比べて、重量で５．２倍（モル数で５．２倍）と多くしたにもかかわらず、最大発泡倍率が得られた１７０℃での発泡倍率が５．５倍であり、ＭＳ－Ａと同じ高発泡倍率を保持している。しかも、さらに高温の１９０℃でのＭＳ－１の発泡倍率は４．３倍であり、ＭＳ－Ａの３．７倍に比べて発泡倍率の低下が少なく、耐熱性に優れていることが分かる。

【００９２】１４０℃での外殻重合体の弾性率を比較すると、実施例１のＭＳ－１は、代表的な従来技術の熱発泡性マイクロスフェアーである比較例１のＭＳ－Ａに比べて、１．４倍の弾性率を有している。すなわち、本発明の熱発泡性マイクロスフェアーは、より高い剪断力に対する耐性があり、かつ、耐熱性に優れていることが分かる。さらに高温の１９０℃で比較すると、実施例１のＭＳ－１は、比較例１のＭＳ－Ａに比べて、外殻重合体の弾性率が１．６倍である。このことは、本発明の熱発泡性マイクロスフェアーが、粒子の収縮が起こり難く、高発泡倍率を保持できること、並びに、加工適性温度域を従来に比べ広く取れることを意味している。

【００９３】耐薬品性の評価では、比較例１のＭＳ－Ａを含有する可塑剤液は、１４０℃で６分加熱後に一部発泡が起こり、著しく増粘した。これに対して、実施例１のＭＳ－１の場合は、１４０℃で６分加熱後に部分発泡は認められず、さらに７分経過しても部分発泡しなかった。

【００９４】〔比較例３〕コロイダルシリカ１２ｇ、ジ

エタノールアミン－アジピン酸縮合物１．４ｇ、塩化ナトリウム１５４ｇ、亜硝酸ナトリウム０．１２ｇ、塩酸０．２ｇ、及び脱イオン水からなる合計５２０ｇの水系分散媒体を調製した。

【００９５】一方、アクリロニトリル１３０ｇ、メタクリロニトリル６０ｇ、イソボニルメタクリレート１０ｇ、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン１ｇ、ｎ－ペンタン３８ｇ、及びアゾビスイソブチロニトリル１．２ｇからなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量％＝アクリロニトリル／メタクリロニトリル／イソボニルメタクリレート＝６５／３０／５、架橋性単量体使用量＝単量体成分の０．５重量％）。この重合性混合物と水系分散媒体とを、図４に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して重合性混合物の微小な液滴を造粒した。

【００９６】この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶（１．５Ｌ）に仕込み、温水バスを用いて６０℃で２２時間反応させた。得られた反応生成物を遠心分離機を用いる濾過と水洗に繰り返し付してケーキ状物とし、このケーキ状物を一昼夜乾燥して、平均粒径が約２８μｍ、粒径分布の変動係数が１．８％である熱発泡性マイクロスフェアー（ＭＳ－Ｃ）を得た。ＭＳ－Ｃの１７０℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約５５倍であった。この比較例３は、特開平５－２８５３７６号公報の実施例２に準じたものである。結果を表２に示す。

【００９７】〔実施例２〕三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン１ｇに代えて、二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメタクリレート３．５ｇ（架橋性単量体使用量＝単量体成分の１．６重量％）を用いたこと以外は、比較例３と同様にして、平均粒径が約３０μｍ、粒径分布の変動係数が１．６％である熱発泡性マイクロスフェアー（ＭＳ－２）を得た。このＭＳ－２の１７０℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約５５倍であった。結果を表２に示す。

【００９８】

【表２】

	比較例 3	実施例 2
<b>単量体 (wt.%)</b>		
アクリロニトリル	65.0	65.0
メタクリロニトリル	30.0	30.0
イソボルニルメタクリレート	5.0	5.0
<b>架橋性単量体</b>		
(1)トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	0.5	-
(2)ジエチレングリコールジメタクリレート	-	1.6
<b>マイクロスフェア</b>		
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	28	30
最大発泡倍率 (倍)	55	55
<b>外殻重合体の弾性率 (<math>\text{N/m}^2</math>)</b>		
測定温度 194℃	$15 \times 10^6$	$15 \times 10^6$
測定温度 210℃	$5.3 \times 10^6$	$14 \times 10^6$

【0099】(考察) 外殻重合体の弾性率を比較すると、実施例2のMS-2は、測定温度が194℃の場合、代表的な従来技術の熱発泡性マイクロスフェアである比較例3のMS-Cと同じであった。しかし、高温の210℃の測定温度で比較すると、MS-2の外殻重合体の弾性率は、MS-Aの2.6倍である。また、実施例2のMS-2は、194℃から210℃の温度域での外殻重合体の弾性率の低下が極めて小さい。このことは、本発明の熱発泡性マイクロスフェアが、高温領域において粒子の収縮が起こり難く、高発泡倍率を保持できること、並びに、加工温度域を従来に比べ広く取れることを意味する。別な見方をすれば、より高い剪断力に対する耐性があり、耐熱性があることをも意味している。

【0100】[実施例3] 攪拌機付の重合缶(1.5 L)にコロイダルシリカ16.5 g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生成物 1.6 g、食塩169.8 g、亜硝酸ナトリウム0.11 g、及び水を合計で557 gになるように仕込み、水系分散媒体を調製した。水系分散体のpHが3.2になるように、塩酸を添加して調整した。

【0101】一方、アクリロニトリル147.4 g、メタクリロニトリル70.4 g、メタクリル酸メチル2.2 g、ジエチレングリコールジメタクリレート3.5 g、イソペンタン41.8 g、及びアゾビスイソブチロニトリル1.32 gからなる重合性混合物を調製した(単量体成分の重量% = アクリロニトリル/メタクリロニトリル/メタクリル酸メチル = 67/32/1、架橋性単量体使用量 = 単量体成分の1.6重量%)。この重合性混合物と前記で調製した水系分散媒体とを、図4に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して、重合性混合物の微小な液滴を造粒した。

【0102】この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶(1.5 L)に仕込み、温水バスを用いて60℃で45時間反応させた。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、平均粒径が約30  $\mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が1.8%である熱発泡性マイクロスフェア(MS-3)を得た。MS-3の170℃での発泡倍率(最大発泡倍率)は、約50倍であった。結果を表3に示す。

【0103】[実施例4] 単量体成分の仕込み重量比を、アクリロニトリル/メタクリロニトリル = 70/30になるように、単量体の仕込み量を変えたこと以外は、実施例3と同様にして、平均粒径が約30  $\mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が2.1%である熱発泡性マイクロスフェア(MS-4)を得た。このMS-4の170℃での発泡倍率(最大発泡倍率)は、約50倍であった。結果を表3に示す。

【0104】[比較例4] 二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメタクリレート3.5 gに代えて、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.6 g(架橋性単量体使用量 = 単量体成分の0.3重量%)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、平均粒径が約30  $\mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が1.6%である熱発泡性マイクロスフェア(MS-D)を得た。このMS-Dの170℃での発泡倍率(最大発泡倍率)は、約50倍であった。結果を表3に示す。

【0105】[比較例5] 二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメタクリレート3.5 gに代えて、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.6 g(架橋性単量体使用量 = 単量体成分の0.3重量%)を用いたこと以外は、実施例4と同様にして、平均粒径が約30  $\mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が

1. 9%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-E）を得た。このMS-Eの170℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約50倍であった。結果を表3に示す。  
【0106】  
【表3】

	実施例3	実施例4	比較例4	比較例5
<b>単量体 (wt.%)</b>				
アクリロニトリル	67.0	70.0	67.0	70.0
メタクリロニトリル	32.0	30.0	32.0	30.0
メタクリル酸メチル	1.0	-	1.0	-
<b>架橋性単量体</b>				
(1) トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	-	-	0.3	0.3
(2) ジエチレングリコールジメタクリレート	1.6	1.6	-	-
<b>マイクロスフェア</b>				
平均粒径 (μm)	30	30	30	30
最大発泡倍率 (倍)	50	50	50	50
<b>可塑化PVCシート (*1)</b>				
200℃のオープン中での発泡倍率 (%) (*2)				
5分後の発泡倍率	250	250	180	200
10分後の発泡倍率	220	170	120	125

#### 【0107】（脚注）

(\*1) PVC50部/DOP50部/熱発泡性マイクロスフェア3部からなる混合物100gを120℃の回転ロールにて2分間混練して調製した1mm厚のシート

(\*2) 3×4cm角のシートを200℃のオープン中で発泡させ、発泡前後の比重の測定値から発泡倍率(%)を算出した。

【0108】（考察）実施例3及び4の熱発泡性マイクロスフェア（MS-3及びMS-4）を含有する各可塑化PVCシートは、それぞれ200℃/5分後に高度の発泡倍率を示し、200℃/10分後にも高い発泡倍率を維持している。これに対して、比較例4及び5の熱発泡性マイクロスフェア（MS-D及びMS-E）を含有する各可塑化PVCシートは、120℃での発泡が著しく、200℃/5分後の発泡倍率が小さく、さらには、200℃/10分後の発泡倍率が著しく低下して、いわゆるヘタリ現象が観察された。

【0109】[比較例6] コロイダルシリカ5g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生成物0.5g、亜硝酸ナトリウム0.12g、及び水が合計で600gになるように計量し、水系分散媒体を調製した。水系分散媒体のpHが3.2になるように、塩酸を添加して調整した。

【0110】一方、アクリロニトリル120g、メタクリル酸メチル120g、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.4g、イソペンタン70g、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル

バレロニトリル) 1.2gからなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量%＝アクリロニトリル/メタクリル酸メチル＝50/50、架橋性単量体使用量＝単量体成分の0.2重量%）。この重合性混合物と水系分散媒体とを、図4に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して重合性混合物の微小な液滴を調製した。

30 【0111】この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶（1.5L）に仕込み、温水バスを用いて53℃で22時間反応させた。得られたpH6.3の反応生成物を濾過・水洗し、これを繰り返した後、乾燥して、平均粒径が14μm、粒径分布の変動係数が1.6%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-F）を得た。MS-Fの145℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約18倍であり、150℃での発泡倍率は、約12倍であった。結果を表4に示す。

40 【0112】[実施例5] 三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.4gの代わりに、二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメタクリレート3.2g（架橋性単量体使用量＝単量体成分の1.6重量%）を用いたこと以外は、比較例6と同様にして平均粒径が約15μm、粒径分布の変動係数が1.7%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-5）を得た。このMS-5の145℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約40倍であり、150℃に発泡温度を上げて約40倍の最大発泡倍率を維持していた。結果を表4に示す。

【0113】

\* \* 【表4】

	比較例 6	実施例 5
<b>単量体 (wt.%)</b>		
アクリロニトリル	50.0	50.0
メタクリル酸メチル	50.0	50.0
<b>架橋性単量体</b>		
(1)トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.2	-
(2)ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6
<b>マイクロスフェア</b>		
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	14	15
発泡倍率 (倍)		
発泡温度 145℃	18	40
発泡温度 150℃	12	40

【0114】 [比較例7] コロイダルシリカ8.8g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生成物0.8g、亜硝酸ナトリウム0.13g、及び水が合計で528g 20 になるように計量し、水系分散媒体を調製した。

【0115】 一方、塩化ビニリデン143g、アクリロニトリル66g、メタクリル酸メチル11g、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.33g、イソプロピルパーオキシジカーボネート2.2g、及びイソブタン35.2gからなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量%＝塩化ビニリデン／アクリロニトリル／メタクリル酸メチル＝65／30／5、架橋性単量体使用量＝単量体成分の0.15重量%）。次いで、この重合性混合物と上記で調製した水系分散媒体とを、図4に示す 30 回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して、重合性混合物の微小な液滴を造粒した後、重合缶に仕込み、50℃で22時間反応させた。得られた反応生成物を濾過と水洗を繰り返し、平均粒径が約15 $\mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が1.6%である熱発泡性マイクロスフェア

ー（MS-G）を得た。このMS-Gは、120℃での発泡倍率（最大発泡倍率）が約50倍であったが、発泡温度を130℃に上げると、発泡倍率が約18倍に著しく低下した。結果を表5に示す。

【0116】 [実施例6] 三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.33gの代わりに、二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメタクリレート3.5g（架橋性単量体使用量＝単量体成分の1.6重量%）を用いたこと以外は、比較例7と同様にして平均粒径が約15 $\mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が1.7%である熱発泡性マイクロスフェアMS-6を得た。このMS-6の120℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約50倍であり、発泡温度を130℃に上げても、約35倍の高い発泡倍率を示した。結果を表5に示す。

【0117】

【表5】

	比較例 7	実施例 6
<b>単量体 (wt.%)</b>		
塩化ビニリデン	65.0	65.0
アクリロニトリル	30.0	30.0
メタクリル酸メチル	5.0	5.0
架橋性単量体		
(1)トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.15	-
(2)ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6
<b>マイクロスフェア</b>		
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	15	15
発泡倍率 (倍)		
発泡温度 120℃	50	50
発泡温度 130℃	18	35

【0118】〔実施例 7〕三官能架橋性単量体のトリメ  
タクリル酸トリメチロールプロパン 0.67g に代え  
て、二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメタ  
クリレート 3.5g (架橋性単量体使用量=単量体成分  
の 1.6 重量%)を用い、この重合性混合物と水系分散  
媒体とを攪拌混合する際に、図 2 に示すように、水系分  
散媒体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、そし  
て、これらをおある一定の比率で連続的に連続式高速回転  
高剪断型攪拌分散機を通過させた後、懸濁重合を行うこ  
と以外は、比較例 1 と同様にして、平均粒径が約 25  $\mu\text{m}$ 、  
粒径分布の変動係数が 0.3% である熱発泡性マイ  
クロスフェア (MS-7) を得た。MS-7 の 170℃  
での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約 50 倍であつ  
た。この MS-7 を含有する可塑剤液は、140℃で 8  
分間保持しても部分発泡しなかった。一方、実施例 1 の  
MS-1 の場合は、8 分間を過ぎるとやや部分発泡が認  
められ始めた。これは、架橋性単量体の種類と使用量の  
効果に加えて、MS-7 の粒径分布が MS-1 に比べて  
シャープであることに起因する。

【0119】〔実施例 8〕重合性混合物と水系分散媒体  
とを攪拌混合する際に、図 2 に示すように、水系分散媒  
体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、そして、  
これらをおある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪  
断型分散機を通過させた後、懸濁重合を行うこと以外  
は、実施例 3 と同様にして、平均粒径が約 30  $\mu\text{m}$ 、粒  
径分布の変動係数が 0.3% である粒径分布のシャープ  
な熱発泡性マイクロスフェア (MS-8) を得た。MS  
-8 の 170℃での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約  
50 倍であった。

【0120】実施例 3 の MS-3 を含有する可塑化 P V  
C シート (表 3 参照) は、120℃の回転ロールにて 2  
分間混練して調製した 1mm 厚のシートの厚みが、MS  
-3 を含有しない可塑化 P V C シートに比べ 10% 程度

厚みが増加した。これに対して、MS-8 を含有する可  
塑化 P V C シートは、120℃の回転ロールにて 2 分間  
混練して調製した 1mm 厚のシートの厚みが、MS-8  
を含有しない可塑化 P V C シートに比べ殆ど厚み変化が  
なかった。つまり、MS-8 は、ロール混練時の部分発  
泡特性に優れる (部分発泡しにくい) と言える。

【0121】〔実施例 9〕重合性混合物と水系分散媒体  
とを攪拌混合する際に、図 2 に示すように、水系分散媒  
体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、そして、  
これらをおある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪  
断型分散機を通過させた後、懸濁重合を行うこと以外  
は、実施例 5 と同様にして、平均粒径が約 15  $\mu\text{m}$ 、粒  
径分布の変動係数が 0.5% である粒径分布のシャープ  
な熱発泡性マイクロスフェア (MS-9) を得た。MS  
-9 の 145℃での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約  
40 倍であり、150℃に発泡温度を上げてても、約 40  
倍の最大発泡倍率を維持していた。

【0122】この MS-9 と MS-5 (実施例 5) をそ  
れぞれバインダー系での発泡倍率の測定方法に従い、両  
面アート紙に塗布した。これらのウェット塗布紙を乾燥  
機にて 1℃/分の昇温速度で乾燥したところ、MS-5  
は、MS-9 より低い温度で発泡してしまった。このこ  
とは、MS-9 のような粒径分布のシャープな熱発泡性  
マイクロスフェアを使用すると、加工速度がアップで  
きる (高温で短時間で乾燥できる) ことを意味する。

【0123】〔実施例 10〕重合性混合物と水系分散媒  
体とを攪拌混合する際に、図 2 に示すように、水系分散  
媒体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、そし  
て、これらをおある一定の比率で連続的に連続式高速回転  
高剪断型分散機を通過させた後、懸濁重合を行うこと以  
外は、実施例 6 と同様にして、平均粒径が約 15  $\mu\text{m}$ 、  
粒径分布の変動係数が 0.2% である粒径分布のシャ  
ープな熱発泡性マイクロスフェア (MS-10) を得

た。MS-10の120℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約50倍であり、130℃に発泡温度を上げても、約35倍の最大発泡倍率を維持していた。ホットステージ付き顕微鏡で5℃/分の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、MS-10は、実施例6のMS-6に比べて発泡する温度が高かった。したがって、MS-10は、発泡がシャープに起きていると判断される。

【0124】〔実施例11〕イソペンタン41.8gに代えて、発泡剤としてイソペンタン/2, 2, 4-トリメチルペンタン（重量比=20/10）66gを用いたこと以外は、実施例8と同様にして、平均粒径が約30μm、粒径分布の変動係数が0.5%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-11）を得た。MS-11の180℃での発泡倍率は、約40倍であった。

【0125】MS-11を含有する可塑化PVCシートは、120℃の回転ロールにて2分間混練して調製した1mm厚のシートの厚みが、MS-11を含有しない可塑化PVCシートに比べ殆ど厚み変化がなかった。つまり、MS-11は、ロール混練時の部分発泡特性に優れる（部分発泡しにくい）と言える。

【0126】〔実施例12〕イソペンタン41.8gに代えて、発泡剤としてイソペンタン/2, 2, 4-トリメチルペンタン（重量比=15/15）66gを用いたこと以外は、実施例8と同様にして、平均粒径が約31μm、粒径分布の変動係数が0.4%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-12）を得た。

【0127】MS-12を含有する可塑化PVCシートは、120℃の回転ロールにて2分間混練して調製した1mm厚のシートの厚みが、MS-12を含有しない可塑化PVCシートに比べ殆ど厚み変化がなかった。つまり、MS-12は、ロール混練時の部分発泡特性に優れる（部分発泡しにくい）と言える。

【0128】〔実施例13〕イソペンタン41.8gに

代えて、発泡剤としてイソペンタン/2, 2, 4-トリメチルペンタン（重量比=10/20）66gを用いたこと以外は、実施例8と同様にして、平均粒径が約30μm、粒径分布の変動係数が0.3%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-13）を得た。

【0129】MS-13を含有する可塑化PVCシートは、120℃の回転ロールにて2分間混練して調製した1mm厚のシートの厚みが、MS-13を含有しない可塑化PVCシートに比べ殆ど厚み変化がなかった。つまり、MS-13は、ロール混練時の部分発泡特性に優れる（部分発泡しにくい）と言える。

【0130】〔実施例14〕イソペンタン41.8gに代えて、発泡剤としてイソペンタン/2, 2, 4-トリメチルペンタン（重量比=6/24）66gを用いたこと以外は、実施例8と同様にして、平均粒径が約30μm、粒径分布の変動係数が0.5%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-14）を得た。

【0131】〔実施例15〕イソペンタン41.8gに代えて、発泡剤として2, 2, 4-トリメチルペンタン66gを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、平均粒径が約29μm、粒径分布の変動係数が0.2%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-15）を得た。

【0132】〔実施例16〕イソペンタン41.8gに代えて、発泡剤としてヘプタン66gを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、平均粒径が約32μm、粒径分布の変動係数が0.3%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-16）を得た。

【0133】〔実施例17〕上記の実施例で調製したサンプルMS-3、MS-11~MS-15についてTMA測定を行った。結果を表6に示す。

【0134】

【表6】

10

20

30



サンプル名	発泡剤 (重量比)	膨張開始 温度(℃)	最大発泡 温度(℃)	相対発泡 倍率(※)
MS-3	イソペンタン単独	136	171	100
MS-11	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(20/10)	157	178	82
MS-12	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(15/15)	169	186	61
MS-13	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(10/20)	182	191	55
MS-14	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン(6/24)	197	203	50
MS-15	2,2,4-トリメチルペンタン単独	217	220	37

(※)膨張による変位量の相対比較

\* 0分間煮沸した。水面に発泡した粒子が浮いているかを観察し、その結果を表7に示す。

【0135】 [実施例18] 比較例4で調製したMS-D、及び実施例14～16で調製したMS-14～16を、水99gにそれぞれ1g分散した後、100℃で1\*

【0136】

【表7】

サンプル	発泡剤	煮沸後の様子
MS-14	イソペンタン/2,2,4-トリメチルペンタン (重量比=6/24)	浮上粒子無し
MS-15	2,2,4-トリメチルペンタン	浮上粒子無し
MS-16	ヘプタン	浮上粒子無し
MS-D	イソペンタン	浮上粒子有り

【0137】

【発明の効果】本発明によれば、強い剪断力が加えられる混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工に適した熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法が提供される。また、本発明によれば、重合体から形成された外殻の弾性率の温度依存性が小さい熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法が提供される。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、加工の適性温度域が広く、耐薬品性や耐溶剤性と発泡特性の保持能力が高い。さらに、本発明によれば、前記諸特性を有することに加えて、粒径分布の変動係数が極めて小さく、発泡がシャープな熱発泡性マイクロスフェアが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体の弾性率と測定温度との関係を示すグラフである。

【図2】図2は、連続式高速回転高剪断型分散機を用いた熱発泡性マイクロスフェアの製造方法の一例を示す説明図である。

【図3】図3は、連続式高速回転高剪断型分散機を用いた熱発泡性マイクロスフェアの製造方法の他の例を示す説明図である。

【図4】図4は、回分式高速回転高剪断型分散機を用いた熱発泡性マイクロスフェアの製造方法の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

1：水系分散媒体

2：単量体混合物

3：槽

4：槽

5：ポンプ

6：ライン

7：ポンプ

8：ライン

9：連続式高速回転高剪断型攪拌分散機

10：ライン

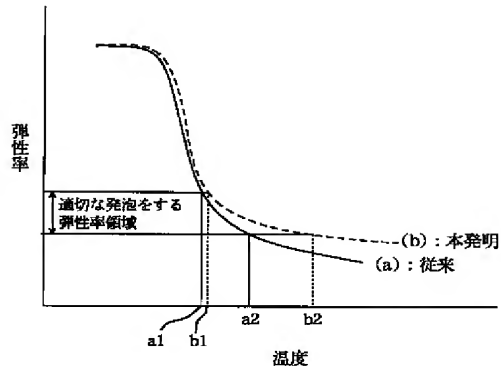
11：重合槽

12：分散槽  
13：ポンプ  
14：ライン  
15：ライン

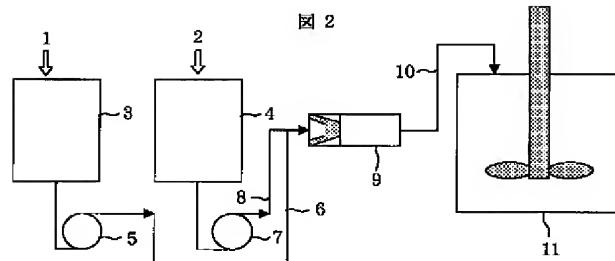
\* 16：回分式高速回転高剪断型分散機  
17：ポンプ  
18：ライン

\*

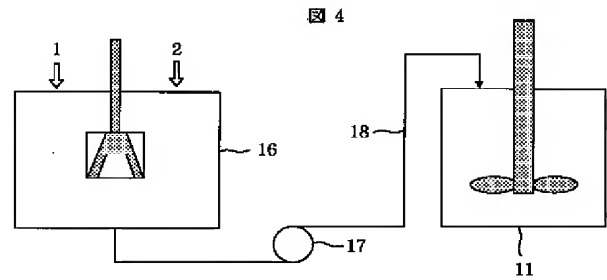
【図 1】



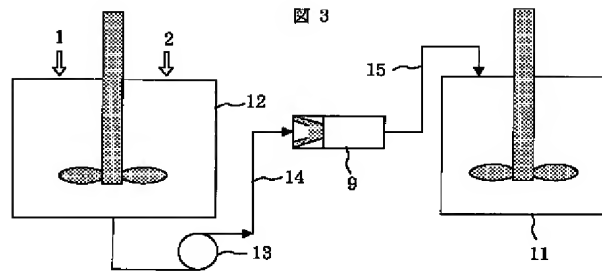
【図 2】



【図 4】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 08 F 20/44

290/06

// C 08 L 101:00

識別記号

F I

C 08 F 290/06

C 08 L 101:00

B 01 J 13/02

テマコード<sup>o</sup> (参考)

B

F ターム(参考) 4F074 AA37 AA48 BA35 BA53 BA67  
BA91 DA02  
4G005 AA01 AB05 AB13 BA02 BB06  
DC02W DC10Y DC18Y DC34Y  
DC36Y DC46Y DC61W DC62Y  
DD02Z DD08Z DD12Z DD33Z  
DD57Z DD59Z DD66Z DD75Z  
DE08Z EA06 EA08  
4J011 JA16 JB14 JB26 PA66 PA69  
PB37 PC07  
4J027 AC03 AC04 AC06 BA02 BA04  
BA14  
4J100 AB02Q AC04Q AC24P AG04Q  
AL02Q AL02R AL08Q AL08R  
AM02P AM02Q BA08Q BA08R  
CA01 CA04 CA05 FA21